

trächtlicher Menge abscheiden können. Camphoronsäure besitzt die Zusammensetzung $C_9H_{14}O_6$; berechnet man diese Formel nach Procenten, so findet man annähernd dieselben Zahlen, welche auch die Formel $C_6H_{10}O_4$ verlangt. Daraus erklärt sich die bisher irrthümliche Auffassung dieser Säure.

Nach den Angaben von Kachler ¹⁾ und Kachler und Spitzer ²⁾ lässt sich die Camphoronsäure destilliren; dabei soll nach Verlust von einem Molekül Wasser Camphoronsäure-Anhydrid übergehen. Nach meinen Versuchen verflüchtigt sich bei schneller Destillation allerdings ein Theil des Camphoronsäure-Anhydrids unzersetzt, zugleich entweicht aber Kohlensäure in Strömen. Wird die Destillation langsam geleitet, so beträgt die Menge dieser Kohlensäure auf die angewandte Säure berechnet annähernd ein Molekül. Im Destillat befindet sich neben Isobuttersäure das Anhydrid einer neuen Säure, welche aus Wasser in schönen Krystallen erhalten wurde. Dieselbe hat die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_4$ und zeigt den Schmelzpunkt 135°. Ihr Kalksalz fällt beim Erwärmen auch aus stark verdünnter Lösung krystallinisch aus und hat die Zusammensetzung $C_7H_{10}O_4Ca + 2\frac{1}{2} aq.$ Das Silbersalz $C_7H_{10}O_4Ag_2$ ist eine in Wasser schwer lösliche, lichtbeständige Verbindung. Neben diesen Säuren wurde in geringer Menge ein indifferentes Oel aufgefunden, welches den Geruch nach Phoron besitzt.

Die ausführliche Mittheilung über diese Untersuchung werde ich demnächst in Liebigs Annalen folgen lassen.

583. Br. Lachowicz: Ueber die Einwirkung der Säurechloride auf unorganische Verbindungen.

(Eingegangen am 13. November.)

Vor einiger Zeit habe ich ³⁾ die Einwirkung der Säurechloride auf salpetersaures Blei und Silber beschrieben. Wie die Untersuchung zeigte, bilden sich bei der Einwirkung der genannten Körper aufeinander einerseits Säureanhydride, sowohl der einbasischen wie auch zweibasischen Säuren, andererseits Blei- beziehungsweise Silberchlorid. Da die Reaction glatt, ohne Nebenprodukte verläuft und allgemein zu sein versprach, so habe ich die Untersuchung auf zwei andere Säurechloride ausgedehnt und den Verlauf der Reaction genauer studirt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 159, 288.

²⁾ Wiener Monatshefte 6, 187.

³⁾ Diese Berichte XVII, 1281.

Giesst man Propionylchlorid auf trocknes Bleinitrat, so beginnt die Einwirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die Masse erwärmt sich allmählich und es entweichen braune Dämpfe von Stickstoffoxyden. Um die Reaction in Bezug auf die Produkte und deren Ausbeute zu prüfen, wurde das bei Essigsäureanhydrid angegebene Verfahren angewendet. Das mit Benzol ausgezogene Reactionsproduct siedete bei 162° (Barometer = 708 mm) und die Analyse erwies die Identität mit Propionsäureanhydrid. Die Menge des letzteren betrug 54 pCt. anstatt der berechneten 70 pCt.

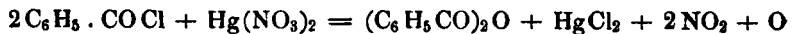
Die Einwirkung des Bernsteinsäurechlorids erfolgt erst bei der Temperatur $40-50^{\circ}$. Das entsprechende Anhydrid wurde auf ähnliche Weise, wie das Benzoesäureanhydrid dargestellt. Aus der alkoholischen Lösung des Reactionsproductes schieden sich lange farblose Nadeln aus, welche bei 119° schmolzen und alle Eigenschaften des Bernsteinsäureanhydrids besaßen. Die Ausbeute betrug 55 pCt. anstatt der berechneten 66 pCt. In beiden Versuchen wurde das Chlorblei im Kolbenrückstand gefunden.

In früherer Mittheilung wurde angenommen, dass bei der Einwirkung der Säurechloride auf Blei- resp. Silbernitrat der Stickstoff in Gestalt von Salpetersäureanhydrid N_2O_5 ausgeschieden wird und zwar analog der Einwirkung des freien Chlors auf salpetersaures Silber. Diese Annahme war deshalb wahrscheinlich, weil die Bedingungen der Reaction in beiden Fällen ähnlich sind. Um in dieser Beziehung Gewissheit zu erlangen, wurden folgende Versuche angestellt. Ungefähr 50 g Benzoylchlorid wurden in einem Kolben mit einem grossen Ueberschuss von gut getrocknetem Bleinitrat versetzt. Durch den Kork, durch welchen der Kolben verschlossen war, ging ein langes dünnes Glasrohr, das den Kühler ersetzte und das wiederum mit einem U-förmig gebogenen Röhrchen verbunden war, welches mit Eis gekühlt wurde. Der Kolben wurde auf dem Wasserbade leicht erwärmt. Die entweichenden braunroth gefärbten Gase liess ich ungefähr eine halbe Stunde lang durch das U-förmige Röhrchen streichen. Es war aber keine Spur von Krystallen des Salpetersäureanhydrids gefunden, dagegen haben sich vier bis fünf Tropfen einer gelblichen Flüssigkeit im Röhrchen angesammelt. Ich wiederholte den Versuch mit der Abänderung, dass das äussere Ende des U-Röhrchens umgebogen war, so dass die ausströmenden Gase unter einem Eudiometer aufgefangen werden konnten. Sobald nun die Reaction in vollem Gange war und die braunrothen Dämpfe den ganzen Apparat ungefähr eine Viertelstunde lang durchstrichen, so dass angenommen werden konnte, alle Luft sei aus dem Apparate ausgetrieben, tauchte ich das Ende des U-Röhrchens in ein kleines Becherglas unter ein mit Wasser gefülltes Probirröhrchen. Sodann liess ich die Gase noch eine Viertelstunde lang durchstreichen. Es hatte sich in dieser Zeit das Probir-

röhrchen zur Hälfte mit einem farblosen Gas angefüllt, während die braunen Dämpfe durch Wasser vollständig absorbiert wurden. Die wässrige farblose Lösung der braunen Dämpfe, sowie die Lösung der fünf bis sechs Tropfen gelber Flüssigkeit, welche sich im U-Röhrchen ansammelten, wurden qualitativ untersucht, wobei grössere Mengen Salpetriger- und Salpetersäure gefunden wurden. Das farblose Gas, welches sich im Probirröhrchen ansammelte, erwies sich als reiner Sauerstoff. Es konnte daher nicht in Zweifel gezogen werden, was man schon nach dem ersten Versuche annehmen konnte, dass anstatt des Salpetersäureanhydrids die Untersalpetersäure NO_2 und freier Sauerstoff entstanden sind.

Dass die Untersalpetersäure und freier Sauerstoff schon ursprünglich, als solche, bei der Reaction entweichen und nicht etwa durch Zersetzung des Salpetersäureanhydrids in dem Kolben entstehen, dafür spricht der Umstand, dass die äusserste Temperatur, bei welcher die Reaction vor sich geht, diejenige nicht übersteigt, bei welcher das Silbernitrat Salpetersäureanhydrid liefert. Die ganze Reaction vollzieht sich zwischen $50-60^\circ \text{C}$. Der Grund des verschiedenen Verhaltens des Stickstoffs und der Sauerstoffatome liegt aller Wahrscheinlichkeit nach in dem Unterschiede der frei werdenden Reactionswärme in beiden Fällen. Während nämlich bei der Einwirkung des Chlors auf salpetersaures Silber auch das sechste Sauerstoffatom in freiem Zustande ausgeschieden wird, wodurch eine gewisse Menge von Wärme absorbiert wird, verbindet dasselbe Sauerstoffatom bei der Einwirkung der Säurechloride die frei werdenden Säureradikale zu Anhydriden, und der daraus entstandene Ueberschuss von freier Wärme kann wohl die Bildung des unbeständigen Salpetersäureanhydrids verhindern.

Das beschriebene Verhalten des Bleinitrats gegen Säurechloride legte die Frage nahe, ob auch die Nitate anderer Metalle in derselben Weise zersetzt werden. Es wurden deshalb untersucht: salpetersaures Quecksilberoxyd, Quecksilberoxydul, Zink, Kupfer, Baryum, Strontium und Calcium. Chlorbenzoyl auf das bei $100-110^\circ$ getrocknete Quecksilberoxydnitrat gegossen reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es entweichen braune Dämpfe, welche in Wasser gelöst, Salpetersäure und salpetrige Säure bilden. Das feste Product wurde mit Benzol ausgezogen, aus welcher Lösung dicke, farblose Säulen auskrystallisirten, welche bei 41° schmolzen. Der Körper war demnach Benzoesäureanhydrid. Der mit Benzol ausgewaschene Kolbenrückstand löste sich vollkommen in Wasser, sowie in Alkohol auf. Die Reaction verläuft also nach dem Schema:



Trockenes salpetersaures Quecksilberoxydul zersetzt sich unter der Einwirkung der Säurechloride ganz analog. Nach stattgefundenener heftiger Reaction wurden die gebildeten Anhydride mit Benzol aus-

gezogen und ihre Identität festgestellt. Der Rückstand aber löste sich weder in Wasser noch in verdünnter Salpetersäure und konnte leicht als Quecksilberchlorür erkannt werden.

Salpetersaures Zinkoxyd und Kupferoxyd wurden als Verbindungen mit Krystallwasser angewendet und zwar, weil es unmöglich ist diese ohne eine theilweise Zersetzung wasserfrei zu erhalten. Die Versuche mit diesen Salzen hatten nur den Zweck darzuthun, ob und inwiefern diese Nitrats der Einwirkung der Säurechloride unterliegen. Die Einwirkung eines Säurechlorids auf Zinknitrat, welches längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet wurde, beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das Salz schmilzt und bei ungefähr 50° erfolgt eine heftige Reaction, während welcher braune Dämpfe von Untersalpetersäure entweichen. Als Product bildet sich nur freie organische Säure, welche auf ihre Identität geprüft wurde. Das Zinkchlorid konnte mit kaltem Wasser ausgezogen und bestimmt werden. Salpetersaures Kupferoxyd zersetzt sich ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur und bildet dieselben Reactionsproducte.

Das salpetersaure Silberoxyd zersetzt sich unter der Einwirkung aller oben angegebenen Säurechloride ganz analog der Zersetzung des Bleinitrats. Die Reaction ist viel heftiger, als bei Anwendung des Bleinitrats. Die gebildeten Producte wurden genau untersucht.

Salpetersaures Baryum, Strontium und Calcium verhalten sich gegen Säurechloride sogar bei der Siedetemperatur der betreffenden Chloride ganz indifferent.

Aus den beschriebenen Untersuchungen geht hervor: Alle neutralen und wasserfreien salpetersauren Salze der schweren Metalle zersetzen sich schon bei niedriger Temperatur unter der Einwirkung der Chloride der einbasischen wie zweibasischen organischen Säuren, und indem eine gewisse Menge von Wärme frei wird, entstehen als Reactionsproducte: das Anhydrid der organischen Säure, das Metallchlorid in der Valenzstufe des angewendeten Metalls, die Untersalpetersäure und freier Sauerstoff.

Was die Reaction selbst in Bezug auf Ausbeute an Anhydriden anbelangt, so lässt sich das Bleinitrat durch kein anderes Nitrat praktisch ersetzen.

Unter den anderen Salzen und unorganischen Verbindungen, welche der Einwirkung der Säurechloride unterliegen, können noch Carbonate und Metalloxyde hervorgehoben werden, um so mehr, da man auch durch diese die Bildung der Säureanhydride erwarten könnte.

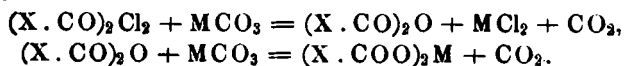
Gießt man Benzoylchlorid auf kohleensaures Bleioxyd oder Kupferoxyd, welche bei 130° getrocknet waren, und erwärmt über 100° , so bemerkt man bald die Entwicklung eines Gases, welches in Kalk-

wasser geleitet, einen weissen Niederschlag von kohlen-saurem Kalk bildet. Erwärmt man das Gemisch der erwähnten Körper so lange, als sich noch Kohlensäureanhydrid entwickelt, so erhält man zuletzt eine harte Masse, aus welcher mittelst trockenem Benzol eine kleine Menge freier Benzoëssäure, neben einer noch kleineren Menge Benzoëssäureanhydrid ausgezogen wurde. Der Rückstand enthielt nur als Hauptproduct benzoësaures Blei- beziehungsweise Kupferoxyd. Aehnlich zersetzen sich auch die erwähnten Carbonate unter der Einwirkung des Propionylchlorids und Phtalylchlorids. Die Bildung der Metallchloride wurde überall nachgewiesen.

Der Einwirkung der Säurechloride scheinen alle Carbonate sowohl der schweren als auch der leichten Metalle zu unterliegen. Ausser den erwähnten wurden Zinkcarbonat, Baryumcarbonat und entwässertes Kaliumcarbonat untersucht. Kohlensaures Zink, bei 130° getrocknet, zersetzt sich rasch. Bei Anwendung des Benzoylchlorids wurde als Product benzoësaures Zink, neben einer kleinen Menge freier Benzoëssäure erhalten. Baryum- und entwässertes Kaliumcarbonat zersetzen sich sehr langsam und erst in der Siedetemperatur der entsprechenden Chloride. Mit Chlorbenzoyl längere Zeit erwärmt gaben sie ein Product, aus welchem man neben unzersetztem Benzoylchlorid Benzoëssäureanhydrid ausziehen konnte. Freie Benzoëssäure wurde nicht gefunden.

Wie hieraus hervorgeht, bildet sich, bei der Einwirkung der Säurechloride auf Carbonate der schweren Metalle, als Hauptproduct das Salz der organischen Säure. Säureanhydride bilden sich nur in sehr geringer Menge. Wollte man die Reaction in Bezug auf die Producte erklären, so müsste angenommen werden, dass in erster Linie Säureanhydride gebildet werden, dass aber diese weiter einwirken können, wodurch Metallsalze entstehen. Dem ist in der That so.

Uebergiesst man die bei 130—140° getrockneten Carbonate des Bleis, Kupfers oder Zinks mit frisch abdestillirtem, reinem Essigsäureanhydrid oder Propionsäureanhydrid und erhitzt über freiem Feuer, so bemerkt man bald die Entwicklung des Kohlensäureanhydrids, welche Reaction weiter ohne Erwärmung stattfindet. Als Product erhält man nur ein Salz der organischen Säure. Dieselbe Reaction findet auch statt, wenn man Benzoëssäureanhydrid mit einem der genannten Carbonate über freiem Feuer erwärmt. Baryumcarbonat wird ebenfalls unter der Einwirkung der Säureanhydride zersetzt; die Zersetzung geschieht aber äusserst langsam und nur bei der Siedetemperatur des Chlorids, oder nahe derselben. Es verläuft also die Reaction zwischen Carbonaten und Säurechloriden in zwei Phasen, nämlich:



Was die Bildung der freien Säure, welche bei Zersetzung der Carbonate schwerer Metalle gefunden wurde, anbelangt, so lässt sich ihre Bildung erklären, indem man berücksichtigt, dass diese Carbonate gewöhnlich immer basisch sind und namentlich Wasserstoff in Form von Hydroxylgruppen enthalten, welches auch bei der Temperatur von 130° , bei welcher diese Carbonate getrocknet wurden, nicht entfernt werden konnte. Die bei höherer Temperatur getrockneten bildeten keine freien Säuren.

Viel energischer geschieht die Einwirkung der Säurechloride auf Oxyde der schweren Metalle. Ein Säurechlorid auf ein Metalloxyd von der Formel MO gegossen, wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, und die Reaction wird so heftig, dass sie ohne ein Lösungsmittel in grösseren Quantitäten nicht vorgenommen werden kann. Alle untersuchten Oxyde und namentlich HgO , PbO , ZnO , CuO zersetzen sich auf dieselbe Weise. Baryumoxyd, BaO , und Oxyde Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Fe_2O_3 zersetzen sich auch bei der Siedetemperatur der betreffenden Säurechloride gar nicht, oder wenigstens nicht merklich. Baryumhyperoxyd, BaO_2 , zersetzt sich sehr heftig und liefert, wie Brodie¹⁾ nachgewiesen hat, organische Hyperoxyde.

Um den Verlauf der Reaction zu untersuchen, wurden die Lösungen des Propionylchlorids, des Benzoylchlorids und Phtalylchlorids in Benzol das eine Mal mit Quecksilberoxyd, das andere Mal mit Bleioxyd (bei $130-140^{\circ}$ getrocknetem) längere Zeit mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Es hat sich ein Product gebildet, aus welchem mittelst Benzol eine gelbliche Substanz von einem starken, nicht unangenehmen Geruch ausgezogen wurde. Der feste Rückstand enthielt nur das Salz der angewendeten organischen Säure, neben entsprechenden Metallchloriden. Nirgends habe ich freie Säure gefunden und nur beim Erwärmen des Quecksilberoxyds mit Benzoylchlorid eine kleine Menge des Benzoësäureanhydrids.

Die früheren Untersuchungen von Béchamp²⁾, nach welchen sich Säureanhydride mit wasserfreien Oxyden zu Salzen verbinden, erklären diese Reaction vollständig. Aehnlich wie bei der Zersetzung der Carbonate bilden sich auch hier zuerst Anhydride, welche sich mit dem Ueberschuss des Metalloxyds zu Salzen verbinden. Die stark riechende, gelbliche Substanz bildet sich nur in geringer Menge, als Nebenproduct, und wurde nicht weiter untersucht.

Zur Ergänzung der Untersuchungen von Béchamp möchte ich noch hinzufügen: Die Reaction zwischen den flüssigen Anhydriden und irgend einem Oxyd der schweren Metalle von der Formel MO tritt schon nach gelindem Erwärmen ein; die festen Anhydride müssen

¹⁾ Jahresb. 1863, 316.

²⁾ Ann. chim. phys. [5] 12, 507.

längere Zeit bei 100—150° erwärmt werden. Auch die den zwei-basischen Säuren entsprechenden Anhydride verbinden sich mit Metall-oxyden zu Salzen. Phtalsäureanhydrid in einem Ueberschuss mit gelbem Quecksilberoxyd innig verrieben und bei 140—150° so lange erwärmt, bis aus der Masse keine Dämpfe von Anhydrid mehr ent-wichen, gab ein Product, welches mit Benzol gut ausgewaschen 48.10 pCt Quecksilber, anstatt der 49.02 für das phtalsaure Queck-silberoxyd berechneten, enthielt.

Ausführlichere Belege werden in den Annalen der Akademie der Wissenschaften zu Krakau veröffentlicht.

Bern, im October 1885.

Nächste Sitzung: Montag, 23. November 1885, Abends 7 $\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.