

230. Robert Otto: Ueber die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf ameisensaures Natrium.

[Aus dem chemischen Laboratorium der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 7. April.)

Auf der Grundlage der von Theodor Kempf im Jahre 1870 veröffentlichten Beobachtung¹⁾, wonach die Essigsäure durch Erhitzen mit Chlorkohlenoxyd auf 110—120° in Acetylchlorid verwandelt wird, gelangte Willibald Hentschel bekanntlich zu einer Methode der Darstellung von Säureanhydriden²⁾, welche, wie er angiebt, in der chemischen Fabrik, vorm. Hofmann & Schötensack in Ludwigshafen a. Rh., zur fabrikmässigen Darstellung jener Verbindungen praktische Verwerthung gefunden hat. Die Methode besteht darin, dass man in Rührkesseln auf die trockenen und erhitzten Alkalisalze der entsprechenden Säuren einen Strom von Phosgengas einwirken lässt. Aus dem essigsäurem Natrium entsteht hierbei nur Essigsäureanhydrid, aus propionsäurem, buttersäurem und benzoësaurem Natrium hingegen jedesmal ein Gemenge von Säureanhydrid und Säurechlorid. Das Verhalten der Alkalisalze der einfachsten organischen Säure, der Ameisensäure, gegen Phosgen scheint Hentschel nicht in den Bereich seiner Versuche hineingezogen zu haben. Zur Ausfüllung dieser Lücke hat auf meine Veranlassung Hr. Johannes Liesmann die Einwirkung von Phosgen auf ameisensaures Natrium studirt. Die Ergebnisse seiner Versuche mögen im Folgenden kurz besprochen werden.

Das Chlorkohlenoxyd wurde aus einer sogenannten Bombe, in einem sehr langsamen Strome und nachdem es zuvor mittelst eines Kalkthurmes gereinigt und dann noch durch Schwefelsäure getrocknet war, über das wasserfreie, bei 140° getrocknete, fein pulverisirte Natriumformiat geleitet, welches sich in einer sogenannten Liebig'schen Ente, die in einem Luftbade lag, befand. Zur Aufnahme des etwa entstehenden Reactionsproductes war an die Ente mit dem Ameisensäuresalz eine zweite leere angefügt, an diese, zur Aufnahme des etwa nicht in Reaction getretenen Phosgens, eine Woulf'sche Flasche mit Benzol, hieran eine gleiche, mit concentrirter wässriger und kohlenäurefreier Kalilauge beschickte Waschflasche und an diese endlich — zur Aufnahme der etwa unabsorbirt bleibenden Gase — ein auf der Brücke einer pneumatischen Wanne stehender, mit Hahn versehener und mit Wasser gefüllter Cylinder.

Bei gewöhnlicher Temperatur wirkte das Phosgengas auf das ameisensaure Natrium nicht ein; als dieses aber auf etwa 140° erwärmt

¹⁾ Ueber die Einwirkung des flüssigen Phosgens auf einige organische Verbindungen; Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) I, 402.

²⁾ Zur Darstellung von Säureanhydriden; diese Berichte XVII, 1285.

wurde, destillirte in die mit der Ente verbundene und in kaltem Wasser stehende Vorlage langsam eine farblose Flüssigkeit, während die Kalilauge reichliche Mengen von Kohlendioxyd und der Hahncylinder ein farbloses Gas aufnahm, das alle Eigenschaften des Kohlenoxydgases besass; z. B. angezündet mit der charakteristischen Flamme verbrannte, auf Palladiumchlorid reducirend einwirkte, und von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung leicht und völlig absorbirt wurde. Das flüssige Reactionsproduct erwies sich als ein einheitlicher Körper. Es siedete constant zwischen 99.5° und 100.5° und bestand aus Ameisensäure. Der Salzurückstand in der Ente war im wesentlichen Chlornatrium.

Hiernach reagiren Phosgengas und ameisensaures Natrium aufeinander unter Bildung von Chlornatrium, Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und freier Ameisensäure. Man kann annehmen, dass zunächst, gemäss der Gleichung:



Ameisensäureanhydrid entsteht und dass dieses sofort, nach Gleichung



in Kohlenoxyd und Ameisensäure zerfällt.

Gegenüber dem negativen Ergebnisse des im Vorstehenden erörterten Versuches scheint die Annahme der Existenzfähigkeit des Chlorides und Anhydrides der Ameisensäure kaum noch einen Schimmer von Wahrscheinlichkeit zu besitzen.

231. Victor Meyer: Berichtigung.

(Eingegangen am 31. März.)

In No. 5 dieser Berichte — S. 814, Anmerkung — ist von K. Auwers und mir gesagt worden, dass eine im Jahrgange XIX der Berichte veröffentlichte Arbeit von Paternò und Nasini im Sachregister dieses Jahrganges nicht aufgeführt sei. Herr Professor Tiemann macht mich nun soeben freundlichst darauf aufmerksam, dass die erwähnte Arbeit im Sachregister unter »Gewicht — Molecular-, organischer Körper« auf Seite 1035 registriert ist. Seinem Wunsche gemäss beileide ich mich, die oben erwähnte Bemerkung zu berichtigen.