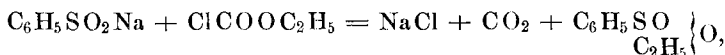


265. Robert Otto und Wilhelm Otto: Ueber die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf Salze von Fettsäuren und aromatischen Säuren.

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

(Eingegangen am 24. April.)

Chlorkohlensäureester und Alkalisalze organischer Sulfinsäuren zersetzen sich bei Gegenwart von Alkohol unter Bildung von Sulfinsäureestern, Kohlendioxyd und Chlor Metall, benzolsulfinsaures Natrium und Chlorkohlensäureäthyläther z. B. nach Gleichung:



unter Entstehung des dem Aethylphenylsulfon isomeren Benzolsulfinsäureäthyläthers. Diese von dem Einen von uns bereits vor längerer Zeit ermittelte Reaction ¹⁾ legte den Gedanken nahe, zu versuchen, ob der Chlorkohlensäureäther auch auf Salze anderen Kategorien angehörender Säuren einwirkt und, wenn dieses der Fall, in welcher Weise. Gleich der erste von uns mit der einfachsten organischen Säure, der Ameisensäure, unternommene Versuch führte zu einem sehr ermuthigenden Resultate. Wenn man ameisensaures Natrium mit Alkohol übergiesst und zu der Flüssigkeit Chlorkohlensäureäther fügt, so beginnt fast momentan und unter gelinder Erwärmung eine ruhige Entwicklung von Kohlendioxyd. Führt man unter Abkühlung mit dem Zusatze des Esters in kleinen Antheilen solange fort, dass etwa auf jede Molekel des ameisensauren Salzes eine Molekel des Esters kommt, so enthält die Flüssigkeit schliesslich, ausser Chlornatrium und etwas Kohlensäurediäthyläther — dem Product der Einwirkung des Alkohols auf den Chlorkohlensäureäther — nur Ameisensäureäthyläther und freie Ameisensäure. Die Menge dieser Säure ist grösser als die, welche etwa aus dem Ameisensäuresalz durch die Salzsäure in Freiheit gesetzt werden kann, die sich neben dem Kohlensäureäther aus dem Chlorkohlensäureäther und Alkohol bildet. Aehnlich verhalten sich nun auch die Natriumsalze höherer Glieder der Reihe der aliphatischen Säuren und Chlorkohlensäureäther bei Gegenwart von Alkohol gegeneinander, sie zersetzen sich unter Austritt von Kohlendioxyd zu Chlornatrium, Fettsäureestern und freien Fettsäuren, so zwar, dass je kohlenstoffreicher und demnach weniger acide die Säuren sind, um so mehr die Esterbildung in den Hintergrund, die Bildung freier Fettsäuren in den Vordergrund zu treten

¹⁾ R. Otto und A. Rössing: Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren; diese Berichte XVIII, 2493.

scheint, bis dann endlich jene völlig unterbleibt, d. h. das fettsaure Salz mit dem Chlorkohlensäureäther nur freie Fettsäure, Chlornatrium und Kohlendioxyd liefert. Letzteres scheint z. B. der Fall zu sein, wenn Chlorkohlensäureäther und stearinsaures Natrium in Wechselwirkung treten. Aus dem Ameisensäuresalze wurden unter gleichen Bedingungen ungefähr nur 20 pCt. vom Gewichte der darin anzunehmenden Ameisensäure, aus dem Isovaleriansäuresalze hingegen beiläufig 50 pCt. Säure in Freiheit gesetzt.

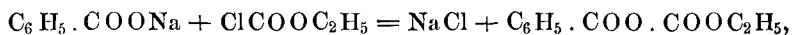
Was nun der Verlauf der Reaction anbelangt, so könnte man einfach annehmen, dass ein Theil des Chlorkohlensäureäthers sich direct in Kohlendioxyd und Chloräthyl spalte, wovon letzteres sofort esterificirend auf das fettsaure Salz einwirken würde. Der Rest des Chlorkohlensäureäthers könnte dann durch das Wasser des Wein- geistes zu Kohlendioxyd, Alkohol und Salzsäure, die natürlich aus dem fettsauren Salz eine gewisse Menge von Fettsäure frei machen müsste, zersetzt werden. C. Ulsch¹⁾ hat vor einiger Zeit nachgewiesen, dass Chlorzink den Chlorkohlensäureäther »katalytisch« in Kohlendioxyd, Chloräthyl, Salzsäure und Aethylen zerlegt. Letztere Verbindung, wie auch freies Chloräthyl, scheint bei den fraglichen Vorgängen nicht zu entstehen, wenigstens konnten wir keine dieser Verbindungen auch nur in Spuren unter den Producten der Einwirkung des Chlorkohlensäureesters auf propionsaures Calcium (40 g) nachweisen.

So einfach wie man nach den Endproducten der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf fettsaure Salze schliessen könnte, scheint nun aber in Wirklichkeit die Reaction nicht vor sich zu gehen. Als wir nämlich äquimoleculare Mengen von benzoësaurem Natrium und Chlorkohlensäureäther in Alkohol auf einander einwirken liessen, resultirten, neben Chlornatrium, Kohlendioxyd und nur sehr geringen Mengen freier Benzoësäure, als wesentliche Reactionsproducte Benzoësäureäther und Benzoësäureanhydrid.

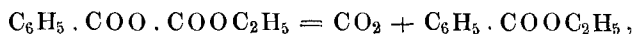
Hiernach halten wir es für im hohen Grade wahrscheinlich, dass bei den fraglichen Reactionen jedesmal zunächst eine Carb- oxäthylverbindung intermediär gebildet wird und dass diese sich dann zum Theil mit dem bei der Reaction vorhandenen Wasser zu Kohlendioxyd, Alkohol und organischer Säure, beziehungsweise Säureanhydrid zerlegt, zum Theil aber ohne weiteres in Kohlen- dioxyd und Säureester zerfällt.

¹⁾ Zersetzung des Chlorkohlensäureesters durch Chlorzink. Ann. Chem. Pharm. CCXXVI, 281.

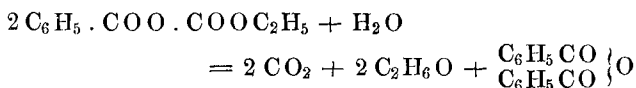
So könnten sich z. B. Chlorkohlensäureäther und benzoësaures Natrium zunächst umsetzen, gemäss der Gleichung:



zu Chlornatrium und Carbonbenzoësäureäthyläther und dieser weiterhin zerfallen, theils nach Gleichung:



zu Kohlendioxyd und Benzoësäureäthyläther, theils unter Mitwirkung von Wasser, nach Gleichung:



zu Kohlendioxyd, Alkohol und Benzoësäureanhydrid, im Falle aber ein Mehr von Wasser in Wechselwirkung mit der intermediären Carboxäthylverbindung träte, freier Benzoësäure. Für die intermediäre Bildung dieses Carbonbenzoësäureesters scheint uns auch die Thatsache zu sprechen, dass, wenn man die nach der Wechselwirkung äquimolecularer Mengen Benzoësäuresalz und Chlorkohlensäureester resultirende alkoholische Flüssigkeit mit Wasser zur Abscheidung der wasserunlöslicher Produkte versetzt, von neuem Gasentwicklung beginnt und dass diese auf der Ausscheidung von Kohlendioxyd beruht. Aehnlich bei den Versuchen mit den Salzen der Säuren der aliphatischen Reihe.

Wir beabsichtigen nun den Verlauf der fraglichen Reactionen durch weitere Versuche festzustellen und wollen uns durch diese kurze Mittheilung auch das Studium der etwa zwischen den Salzen anderer organischer Säuren und Chlorkohlensäureestern stattfindenden Vorgänge, zu welchen naturgemäss die mitgetheilten Beobachtungen anregen, vorbehalten haben. Erwähnt möge endlich bei diesem Anlasse schon werden, dass auch phenylelessigsäures Natrium, sowie oxalsaures Natrium bei Anwesenheit von Weingeist mit Chlorkohlensäureäther sofort unter Kohlensäureentwicklung in Reaction treten.