

### 514. C. Engler und J. Grimm: Ueber directe Abspaltung von Kohlenoxyd und die Umsetzung desselben mit Wasser.

(Eingegangen am 27. November.)

Die Frage nach der Temperatur, bei welcher Kohlenoxyd bei pyrogenen Processen entstehen kann, ist neuerdings in einer ausführlichen, experimentell sehr schön durchgeführten Arbeit von Francis C. Phillips<sup>1)</sup> im Zusammenhang mit der Frage nach dem Entstehungsprocess der Erdölgase erörtert worden. Dabei wurde jedoch nur die Bildung durch Reduction aus Kohlensäure herangezogen, während doch — zumal für die von Phillips behandelte Frage — auch noch andere Möglichkeiten in Betracht zu ziehen sind, vor Allem die directen Ausscheidungen von Kohlenmonoxyd aus organischen Verbindungen durch Erhitzen. Gerade für die von dem Genannten besonders besprochene Bildung grösserer Mengen Kohlenoxyd bei der Ueberdruckdestillation von Fettstoffen dürfte viel weniger an die Bildung des Kohlenoxydes aus Kohlensäure, als vielmehr an einen directen Austritt desselben zu denken sein. Wie weiter unten nachgewiesen wird, finden solche Austritte viel häufiger, als bisher angenommen, statt, und man hat dabei nicht einmal nöthig, eine vorausgehende Bildung von Ketonen, die besonders leicht Kohlenoxyd abspalten, anzunehmen, obgleich jene Druckdestillation gerade die Zwischenbildung ketonartiger Körper durchaus nicht als so fernliegend erscheinen lässt. Es ist also sehr fraglich, ob man genöthigt ist, ja, ob es nur angezeigt ist, beim Vorhandensein von Kohlenoxyd in einem Gasgemisch auf eine bei der Bildung des letzteren so hohe Temperatur, wie sie für die Reduction von Kohlensäure zu Kohlenoxyd angenommen wird, also 427°, zu schliessen<sup>2)</sup>, und ob nicht vielleicht auch für die von Phillips behandelten Fälle sich Kohlenoxyd bei viel niedrigerer Temperatur hätte bilden können.

Schon vor einigen Jahren haben wir im hiesigen Laboratorium gefunden<sup>3)</sup>, dass das Acetophenon beim Erhitzen auf 310° unter theilweiser Bildung von Dypnon, Triphenylbenzol etc. starke Abspaltung von Gasen zeigt, die 75 pCt. Kohlenoxyd, ausserdem Kohlendioxyd, Sumpfgas und etwas Wasserstoff enthalten. Dibenzylketon<sup>4)</sup> scheidet, neben Bildung von viel Toluol, ebenfalls ein Gas ab, das zu ca.  $\frac{3}{4}$  aus Kohlenoxyd besteht.

<sup>1)</sup> »Researches up. the Phenomena of Oxyd. and Chem. Properties of Gases.« Transact. amer. Philos. Soc. Vol. XVII, 1 u. 2.

<sup>2)</sup> Phillips nimmt diese Temperatur an nach J. L. Bell: Chem. Princ. of the Manufact. of Iron and Steel, p. 101.

<sup>3)</sup> C. Engler und L. Dengler, diese Berichte 26, 1445.

<sup>4)</sup> Engler und Löw, ibid. 26, 1438.

Andere ketonartige Verbindungen neigen noch mehr zur Kohlenoxydabspaltung. So zerfällt nach Claisen<sup>1)</sup> Benzoylameisensäure schon beim Destillieren in Benzoësäure und Kohlenoxyd, auch Benzoylbrenztraubensäure spaltet leicht Kohlenoxyd ab<sup>2)</sup>, und neuerdings hat W. Wislicenus<sup>3)</sup> für Oxalessigester und eine Reihe seiner Derivate und Homologen, ferner für gewisse Orthodiketone Kohlenoxydabspaltung nachgewiesen bei Temperaturen, die bis unter 200° heruntergehen. Auch die Zersetzung des Dioxobernsteinsäureesters und des Oxomalonsäureesters nach Anschütz und Pauly<sup>4)</sup> gehört hierher.

Wir haben die pyrogene Kohlenoxydgasabspaltung noch für die folgenden Körper näher untersucht<sup>5)</sup>.

**Ameisensäure.** Dass diese Säure unter Zusatz wasserabspaltender Mittel leicht in CO und H<sub>2</sub>O zerfällt, ist längst bekannt. Nach unseren Versuchen spaltet dieselbe aber auch schon beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr für sich allein erhebliche Mengen Kohlenoxyd und Wasser ab. 10 ccm Säure 8 Stunden lang auf 150 – 160° erhitzt, lieferten ca. 300 ccm Gas, das aus 98.8 pCt. Kohlenoxyd und 1.2 pCt. Kohlendioxyd bestand.

Der Ameisensäureäthylester zeigt erst bei 300° Gasabspaltung, dabei gaben 10 ccm des Esters bei einmaligem Erhitzen 400 ccm Gas.

Letzteres bestand aus:

18.2 Vol.-Proc. . . . . .	CO
29.5 » » . . . . .	CO <sub>2</sub>
7.2 » » . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
45.1 » » . . . . .	H.

Der Process dürfte sonach gemäss folgenden beiden Reactionen verlaufen:



Das fehlende Aethylen kann sich in polymerisirtem Zustand im Rückstande befinden.

Auch der Ameisensäureamylester zeigt erst bei 300° Gasabspaltung, und das Gas besteht aus:

23.2 Vol.-Proc. . . . . .	CO
16.7 » » . . . . .	CO <sub>2</sub>
15.8 » » . . . . .	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>
44.3 » » . . . . .	H.

Die Reaction verläuft also im Ganzen analog wie beim entsprechenden Methyl ester.

1) Diese Berichte 10, 1667. 2) Ibid. 21, 1113 u. 28, 813.

3) Diese Berichte 27, 792, 1091; 28, 811.

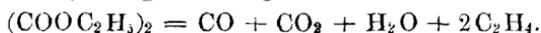
4) Diese Berichte 27, 1304.

5) Näheres siehe J. Grimm, Inauguraldissertation, Basel 1897.

Oxalsäureäthylester. Ueber die Zersetzlichkeit dieses Esters und die Kohlenoxydabspaltung stimmen die Angaben von Anschütz und Pauly und von W. Wislicenus nicht überein<sup>1)</sup>. Wir haben gefunden, dass, wenn man 10 ccm desselben für sich allein im zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt, schon bei 200° Gasabspaltung eintritt. Beim Erhitzen auf 250° hatte sich über ein Liter Gas gebildet, welches bestand aus:

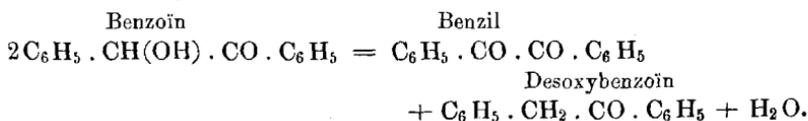
48.4 Vol.-Proc.	. . . . .	CO
43.8 » »	. . . . .	CO <sub>2</sub>
7.8 » »	. . . . .	Olefin.

Die Spaltung erfolgt also folgendermaassen:



Die Abspaltung von Olefinen beim Erhitzen von Säureestern gesättigter Alkohole entspricht der von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Löw<sup>2)</sup> aufgestellten Regel des Zerfallens solcher Ester in Olefin und Säure, nur dass hier die Säure gleich weiter im Kohlenoxyd und Wasser, beziehungsweise auch Kohlendioxyd und Wasserstoff zersetzt wird.

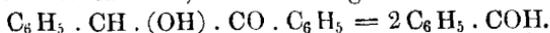
Benzoïn, in Portionen von je 20 g in zugeschmolzenen Röhren 10 Stunden auf 280° erhitzt, spaltet erhebliche Mengen Gas ab, das aus 92 pCt. Kohlendioxyd und 8 pCt. Kohlenoxyd besteht. Das ölige Reactionsproduct hinterlässt beim Behandeln mit kaltem Alkohol eine gelbe Krystallmasse, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmp. 95° zeigte und sich als Benzil erwies. Der in Alkohol gelöste Theil liess sich durch Destilliren in die drei Fractionen 250/260°, 310/320°, 330/340° zerlegen, von denen durch Umkrystallisiren aus Alkohol die erste ergab: das bei 26° schmelzende Diphenylmethan, die zweite bei 55° schmelzendes Desoxybenzoïn, die dritte einen weiteren Theil von Benzil. Die Zersetzung verläuft sonach in der Hauptsache etwa folgendermaassen:



Ein Theil des Desoxybenzoïns [zersetzt sich dann weiter unter Bildung von Diphenylmethan und Kohlenoxyd:



und ein ganz kleiner Theil, wie in dem erstübergelenden Destillat nachgewiesen werden kann, unter Bildung von Bittermandelöl,



Auf die eigenthümliche starke Kohlendioxydbildung kommen wir weiter unten zurück.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 814.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1442.

Benzoylacetone, während 10 Stunden auf 300° erhitzt, giebt keine Gasabspaltung. Der eine Theil condensirt sich zu hochsiedenden Producten, während ein anderer Theil, unter Mitwirkung des bei der Condensation gebildeten Wassers, einerseits Benzoëssäure und Aceton, andererseits Essigsäure und Acetophenon bildet.

Nimmt man zu den vorstehend erwähnten Thatsachen noch die Beobachtung von J. W. Thomas <sup>1)</sup> hinzu, wonach blättriger Lignit schon beim Erwärmen auf 50° Kohlenoxyd-haltiges Gas abspaltet, so darf das Auftreten von Kohlenoxyd in Gasgemischen ebenso wenig als Beweis für einen hochgradigen pyrogenen Process, wie das Fehlen von Kohlenoxyd als beweisend dafür angesehen werden, dass ein Gasgemisch sich bei niedriger Temperatur gebildet haben muss.

Für die in der Natur vorkommenden Gase, besonders auch die Erdölgase, von denen Phillips spricht, hat man aber auch noch mit der weiteren Möglichkeit zu rechnen, dass ursprünglich vorhanden gewesenes Kohlenoxyd sich im Lauf der Zeiten umgesetzt haben und also verschwunden sein kann. Man denke doch nur an die von Victor Meyer beobachtete langsame Oxydationswirkung des Sauerstoffs gegenüber Wasserstoff und Kohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur oder sehr mässiger Wärme. Eine weitere solche Möglichkeit liegt in dem Umsatz mit Wasser; alles Fälle, die bei einem so grossen Zeitfactor, wie er für natürliche Prozesse in Rechnung gestellt werden muss, sehr wohl zu berücksichtigen sind.

#### Bildung von Kohlendioxyd aus Wasser und Kohlenoxyd.

Die von uns wiederholt gemachte Wahrnehmung, dass in den Zersetzungsgasen rein ketonartiger Körper, also Verbindungen, die den Sauerstoff nur in der Kohlenoxydgruppe enthalten, trotz Luftabschluss Kohlensäure in erheblicher Menge auftritt, drängte uns die Frage auf, woher der Sauerstoff bei diesem Uebergange von Kohlenoxyd in Kohlensäure genommen würde; 18 pCt. Kohlendioxyd wie beim Erhitzen des Acetophenons, oder gar 92 pCt. wie beim Erhitzen des Benzoëns, können durch Luftsauerstoff nicht gebildet sein, auch wenn etwas Luft in den Röhren geblieben wäre. Die Muthmaassung lag deshalb nahe, dass das Kohlendioxyd durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Wasser entstanden sei, welches letzteres als Product eines vorausgehenden Condensationsprocesses sich sehr wohl gebildet haben konnte, ja in den meisten Fällen sich gebildet haben musste.

Zur Beantwortung der Frage, ob die Umsetzung zwischen Kohlenoxyd und Wasser auch schon bei einer Temperatur vor sich gehe,

<sup>1)</sup> Chem. News 1877, 249.

die noch in den Grenzen der bei den vorstehend beschriebenen Zersetzungsvorgängen angewandten Temperaturen liegt, wurde nun noch versucht, durch Erwärmen von Kohlenoxyd mit Wasserdampf die Temperatur zu ermitteln, bei welcher die Umsetzung in Kohlensäure und Wasserstoff beginnt.

Das aus gelbem Blutlaugensalz und Schwefelsäure erzeugte Kohlenoxydgas wurde behufs vollständiger Beseitigung des Sauerstoffs im Glasgasometer mit darin frisch gefälltem Ferrohydrat während mehrerer Tage wiederholt durchgeschüttelt, alsdann noch durch eine Winkler'sche Röhre mit Chromchlorür und durch einen mit alkalischer Pyrogalllösung gefüllten Liebig'schen Kaliapparat geleitet. Von hier trat das Gas in kleinem Gläschen durch Kalkwasser, dann in langsamem Strom durch ein mit frisch ausgekochtem, destillirtem Wasser gefülltes Kölbchen, welches von aussen erwärmt wurde, ferner durch eine spiralig gewundene, ca.  $\frac{1}{2}$  m lange, 2—3 mm lichtweite Porzellanröhre, die im Paraffin-, Natriumnitrat- oder Chlorzink-Bade erhitzt werden konnte, schliesslich wieder durch ein kleines Gläschen mit Kalkwasser mit vorgelegter Kaliwaschflasche zum Schutz gegen die Kohlensäure der Luft.

Nachdem das Gas ungefähr eine Stunde durch den kalten Apparat gegangen war, ohne dass Trübung im vorgelegten Kalkwasser zu bemerken gewesen wäre, wurde das Porzellanröhrchen auf  $150^{\circ}$  erwärmt. Auch dabei war keinerlei Trübung des Kalkwassers wahrzunehmen, ebensowenig bei jeweiligem mehrstündigem Erwärmen der Porzellanröhre auf 200 und auf  $250^{\circ}$ . Dagegen trat bei  $300^{\circ}$  schon nach Verlauf von ungefähr einer Stunde in dem hinter dem Porzellanröhrchen vorgelegten Kalkwasser deutliche Trübung auf, die mit der Dauer des Versuchs immer stärker wurde. Das vor der Porzellanröhre eingeschaltete Kalkwasser blieb völlig klar, ein Beweis, dass sich die Kohlensäure erst nach Passiren des Wassergefässes in der Porzellanröhre gebildet haben konnte. Eine Wiederholung des Versuchs ergab dasselbe Resultat.

Die beginnende Umsetzung zwischen Kohlenoxyd und Wasser zu Kohlendioxyd und Wasserstoff, welche auf Grund der Versuche von Naumann und Pistor bei etwa  $600^{\circ}$  angenommen werden konnte, liegt sonach erheblich niedriger, zwischen  $250^{\circ}$  und  $300^{\circ}$ , wobei selbstverständlich nicht ausgeschlossen ist, dass auch schon vorher minimale Umsetzung stattfindet; letzteres ist sogar wahrscheinlich.

Für die in vorstehenden Versuchen beobachtete Bildung von Kohlensäure beim Erhitzen ketonartiger Körper lässt sich aus diesen Resultaten schliessen, dass sie durch Einwirkung primär gebildeten Kohlenoxyds und Wassers entstanden ist. Wenn nicht immer dabei auch freier Wasserstoff nachgewiesen wurde, so erklärt sich dies ungezwungen durch die Annahme, dass er in diesen Fällen durch neben-

bei verlaufende Reductionsprocesse in Anspruch genommen wurde. Endlich kann dieses Verhalten, zusammen mit den von Victor Meyer beobachteten Thatsachen, das von Phillips betonte Fehlen des Kohlenoxyds, vorausgesetzt dass dasselbe überhaupt ursprünglich vorhanden war, in natürlichen Gasen erklären.

Chem. Laboratorium Karlsruhe.

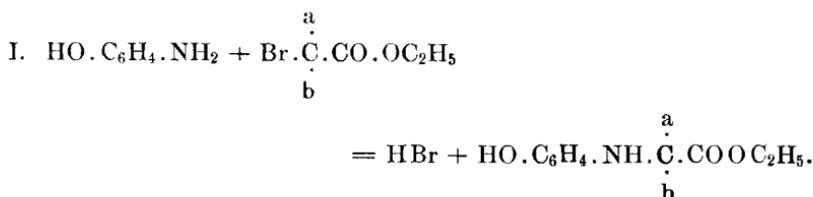
515. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XXIII. Ortho- und Para-Amidophenol.

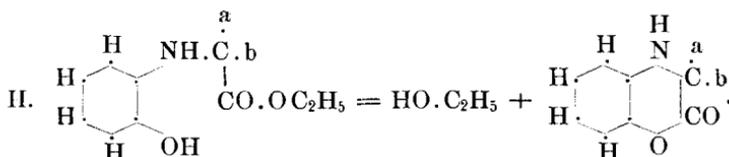
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 27. November.)

Die Umsetzung des *o*-Amidophenols mit den  $\alpha$ -Bromfettsäureestern sollte bei normalem Verlauf in erster Linie der Gleichung I entsprechen:



Um secundäre Reactionen zu vermeiden und einer Oxydation des bekanntlich leicht zersetzlichen Amidophenols vorzubeugen, wurde dem Gemisch der Ingredientien Natriumsulfit zugesetzt. In zweiter Linie konnte, namentlich bei höherer Temperatur, Ringschluss im Sinne des Schemas II erfolgen:



Der Einfluss der Substituenten a und b konnte endlich sich dahin äussern, dass weder die erste noch die zweite Reaction eintrat, sondern dass in Folge Collision z. B. der beiden für a und b in dem  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester vorhandenen Methylene mit dem *o*-Hydroxyl eine »Ausweichreaction« stattfand, wie solche schon früher bei den Synthesen in der Piperazingruppe beobachtet worden war. Die oben geschilderte Voraussicht wurde in der That bestätigt.