

40. T. S. Patterson: Ueber die Darstellung chlorhaltiger Essigsäureanhydride.

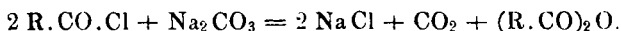
(Eingegangen am 2. Januar 1905.)

Das Trichloressigsäure-anhydrid ist zuerst von Buckney und Thomsen¹⁾ dargestellt worden, während Anthoine²⁾ das Dichloressigsäure-anhydrid zuerst beschrieben hat. Der Letztere hat auch angegeben, dass es ihm mit Hilfe seiner Methode nicht gelungen sei, das Monochloressigsäure-anhydrid zu bereiten, da monochloressigsäures Natrium nicht unzersetzt völlig entwässert werden kann.

Schon vor längerer Zeit, als sich mir eine Gelegenheit zur Verwendung von Monochloressigsäure-anhydrid bot, unternahm ich einige Versuche zur Darstellung desselben; damals war mir noch nicht bekannt, dass Bischoff und Walden³⁾ sich bereits mit Erfolg einer anderen Methode zur Darstellung des erwähnten Präparats bedient hatten.

Da diese Versuche nicht nur ein neues Verfahren zur Gewinnung chlorhaltiger Essigsäureanhydride ergaben, sondern auch ein weiteres Beispiel solcher Reactionen darstellen, bei welchen kleine Quantitäten Wasser eine wichtige Rolle zu spielen scheinen, so möchte ich sie an dieser Stelle kurz beschreiben:

Das von mir benutzte Verfahren basirt auf der Gleichung:



Bei einem vorläufigen Versuch wurde Acetylchlorid mit zuvor geglühtem Natriumcarbonat einige Stunden am umgelegten Kühler im Sieden erhalten. Hierbei trat nur eine unbedeutende Reaction ein, aber beim Abdestilliren des Products ging eine kleine Menge Essigsäureanhydrid über, das durch seinen Siedepunkt identificirt wurde.

Hierauf wurden mit Monochloracetylchlorid zahlreiche Versuche unter den verschiedensten Bedingungen durchgeführt. Es zeigte sich dabei, dass, wenn zuvor völlig entwässertes Natriumcarbonat, das im Vacuumexsiccator erkaltet war, zu dem frisch destillirten Chlorid hinzugefügt wurde oder, umgekehrt, das in einem geeigneten Gefäss befindliche Salz mit dem Chlorid übergossen wurde, praktisch gar keine Reaction eintrat; auch konnten die beiden Substanzen mit einander einige Stunden gekocht werden, ohne dass sich eine nennenswerthe Menge des gesuchten Anhydrides bildete. Wenn aber das Carbonat nach schwachem Erhitzen kurze Zeit an der Luft ausge-

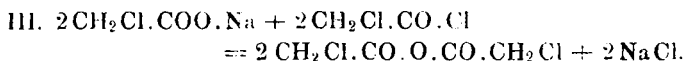
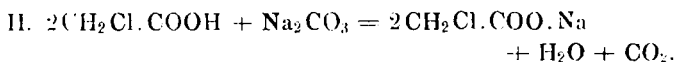
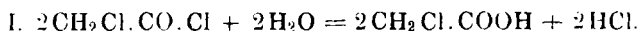
¹⁾ Diese Berichte 10, 698 [1877]; Jahresber. 1877, 684.

²⁾ Journ. Pharm. Chim. [5] 8, 417 [1883]; Jahresber. 1883, 1032.

³⁾ Diese Berichte 27, 2949 [1894].

breitet wurde, sodass es Zeit fand, kleine Mengen Feuchtigkeit aufzunehmen, so schien die Einwirkung der Reagentien auf einander wesentlich stärker zu werden, und es bildete sich auch — allerdings in sehr schwankendem Betrage — Chloressigsäure-anhydrid. Die Gegenwart von Feuchtigkeit schien demnach für die Reaction wesentlich zu sein. Aus diesem Grunde wurde bei einem der nächsten Versuche das Natriumcarbonat zwar sorgfältig entwässert und dann über Schwefelsäure erkalten gelassen, aber zu dem frisch destillirten Chloracetylchlorid wurden einige Gramm Chloressigsäure hinzugegeben. Auch in diesem Fall trat keine Reaction ein, als das Carbonat und das Chlorid mit einander vermischt wurden; auf Zusatz der Säure machte sich jedoch sogleich ein Aufschäumen bemerkbar, und die Destillation lieferte eine kleine Ausbeute an Säureanhydrid.

Wenn mithin die Feuchtigkeit beim Verlauf der Reaction eine Rolle spielt, so dürften die nachstehenden Gleichungen die auf einander folgenden Einzelvorgänge richtig wiedergeben:



Das für den Vorgang I erforderliche Wasser wird bei den Umsetzungen II und IV regenerirt, sodass theoretisch schon eine Spur Wasser zur Vollendung der gesammten Reaction genügen sollte. Da jedoch ein Theil der beim Vorgang I frei werdenden Salzsäure, die für die Bildung von Wasser nach Gleichung IV erforderlich ist, mit der im Verlauf des Processes sich entwickelnden Kohlensäure entweicht, so wird hierdurch die Vollständigkeit der Umsetzung unmöglich gemacht.

Die Mehrzahl der Versuche wurde mit Natriumcarbonat ausgeführt, das nach dem Erhitzen behufs Aufnahme von Feuchtigkeit kurze Zeit der Luft ausgesetzt worden war. In einigen Fällen, in welchen das so vorbehandelte Salz mit Chloracetylchlorid übergossen wurde, machte sich eine erhebliche Verkohlung des Gemisches bemerkbar, sodass die allzu heftige Reaction durch Kühlen mit Wasser gemässigt werden musste.

Von den am besten gelungenen Versuchen sei nur der folgende mit den erforderlichen Einzelheiten beschrieben: 115 g Chloracetylchlorid wurden in einen Kolben gebracht und 40 g (die Theorie erfordert 54 g) Natriumcarbonat allmählich hinzugefügt. Unter mässiger

ger Wärmeentwicklung machte sich starkes Aufschäumen bemerkbar, aber es trat keine heftige Reaction ein. Nachdem das Gemisch einige Zeit gestanden hatte, wurde es im Oelbade 10 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei man Sorge trug, dass keine Luftfeuchtigkeit Zutritt fand. Dann wurde durch Asbest filtrirt und der feste Rückstand mehrmals mit Chloroform ausgewaschen. Hierauf wurde das Chloroform soweit als möglich unter gewöhnlichem Druck abdestillirt und der Rückstand im Vacuum fractionirt. Hierbei ergaben sich 37.1 g einer unter 26 mm Druck zwischen 124° und 134° siedenden Substanz¹⁾, die sofort erstarrte. Nach zweimaliger Wiederholung des Fractionirens im Vacuum wurde schliesslich ein unter 24 mm Druck bei 126° überggehendes Product gewonnen. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol schmolz dasselbe bei 45–46°, während Bischoff und Walden (l. c.) für das Monochloressigsäure-anhydrid den Schmp. 46° angegeben haben.

0.3523 g Sbst.: 0.5855 g AgCl.

$C_2H_4O_3Cl_2$. Ber. Cl 41.52. Gef. Cl 41.12.

Für den Siedepunkt der Substanz unter wechselndem Druck fand ich folgende Zahlen:

Siedepunkt des Chloressigsäure-anhydrids unter verschiedenem Druck.

Druck (in mm)	24	36	51	62	104	116
Siedepunkt . .	126°	135°	144°	149°	161°	163°.

Zu Vergleichszwecken wurde auch der Siedepunkt der Chlororessigsäure unter einer Reihe von verschiedenen Drucken bestimmt; die gefundenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Siedepunkt der Chloressigsäure unter verschiedenem Druck.

Druck	Temperatur	Druck	Temperatur	Druck	Temperatur
18 mm	95°	71 mm	122°	152 mm	140.5°
20.3 »	96.5°	76 »	123°	154 »	141°
22 »	98°	101 »	130.1°	172 »	144°
27 »	102.5°	122 »	135°	180 »	145.2°
36 »	108°	140 »	138.5°	202 »	148.5°
68 »	121°	142 »	139.5°	207 »	149°

Dichloressigsäure-anhydrid

liess sich ebenfalls mit Hilfe des oben beschriebenen Verfahrens erhalten. 35 g Natriumcarbonat wurden in einem passend hergerichteten

¹⁾ Monochloressigsäure siedet unter dem gleichen Druck bei 101.5°.

Gefäß allmählich mit 106 g Dichloracetylchlorid übergossen. Die erste Zugabe des Chlorids löste eine ziemlich heftige, von theilweiser Verkohlung der Masse begleitete Reaction aus. Als diese vorüber war, wurde der Rest des Chlorids hinzugefügt und das Gemisch dann mehrere Stunden auf den Siedepunkt des Chlorides erhitzt. Hierauf wurde das Product, wie bei dem Monochlorderivat angegeben, weiter behandelt. Es ergaben sich so etwa 40 g einer unter 35 mm Druck zwischen 133—140° siedenden Substanz. Die Ausbeute war mithin besser als im anderen Fall. Durch Fractioniren liess sich die Gesamtmenge in 3 Theile zerlegen; das unter 35 mm Druck bei 140¹⁾ übergehende Drittel wurde mit folgendem Resultat analysirt:

0.2603 g Subst.: 0.6314 g AgCl.

$C_7H_2O_3Cl$. Ber. Cl 59.17. Gef. Cl 60.01.

Die Thatsache, dass der Chlorgehalt etwas zu hoch gefunden wurde, lässt sich wahrscheinlich durch die Gegenwart einer geringen Menge Chloroform erklären. Durch einen unglücklichen Zufall ging der Rest des Analysenmaterials verloren, doch erschien es nicht nothwendig, noch eine neue Substanzprobe darzustellen.

Für den Siedepunkt der Dichloressigsäure unter wechselndem Druck fand ich die folgenden Zahlen:

Siedepunkt der Dichloressigsäure unter verschiedenem Druck.

Druck (in mm)	21	24	36	71	88	142	164
Siedepunkt . .	99°	102.5°	111.5°	125°	129°	140°	144°.

Universitäts-Laborat. Glasgow.

41. E. Knoevenagel: Ueber Nitrile von Oxy- und Amido-Carbonsäuren.

Antwort auf die gleichbenannte Mittheilung von H. Bucherer²⁾.

(Eingegangen am 29. December 1904.)

H. Bucherer bespricht in diesen Berichten 37, S. 4510 [1904] mehrere von mir S. 4059 ff.¹⁾ veröffentlichte Arbeiten in einer Weise, dass dadurch der Anschein erweckt wird, als wäre ich unberechtigter Weise in seine Arbeitsgebiete eingedrungen. Die nachfolgenden Zeilen, die eine geschichtliche Entwicklung der strittigen Arbeitsgebiete

¹⁾ Im Jahresbericht für 1883 ist auf S. 1032 der Siedepunkt unter 110 mm Druck zu 130° angegeben. Diese Zahl ist zu niedrig und liegt dem Siedepunkt der Säure viel näher als dem des Anhydrids unter gleichem Druck.

²⁾ Diese Berichte 37, 4510 [1904].