

123. A. Bistrzycki und August Landtwing: Über die Abspaltung von Kohlenoxyd beim Erhitzen von Acylchloriden.

(Eingegangen am 24. Februar 1908).

Im letzten uns zugegangenen Heft dieser Berichte (S. 439 ff.) teilen die HHrn. Schmidlin und Hodgson mit, daß das Triphenylacetylchlorid, für sich erhitzt, reichlich Kohlenoxyd entwickelt ¹⁾. Diese Angabe veranlaßt uns, schon jetzt über Versuche zu berichten, die zwar noch nicht abgeschlossen sind, jedoch bereits zeigen, daß die Abspaltung von Kohlenoxyd nicht nur beim Erhitzen von Triphenylacetylchlorid, sondern auch von anderen Acylchloriden eintritt. Wir sind damit beschäftigt, diese Reaktion einem systematischen Studium zu unterziehen im Anschluß an die Untersuchungen des unterzeichneten Laboratoriums über die durch konzentrierte Schwefelsäure bewirkte Kohlenoxydabspaltung aus zahlreichen Carbonsäuren ²⁾.

Die Verwendung von Schwefelsäure bei dieser Reaktion hat nämlich den Nachteil, daß sie öfters zugleich auch sulfonierend wirkt, was die Isolierung und Charakterisierung der hinterbleibenden Produkte erschwert. Wir haben daher schon seit längerer Zeit nach Agenzien gesucht, welche die Schwefelsäure für diesen Zweck ersetzen könnten, und unter anderem in einer Mischung von Phosphoroxychlorid und -pentachlorid ein Mittel gefunden, dessen Anwendbarkeit eingehender studiert zu werden verdient. Zwar vermag es nur sehr selten, aus Säuren direkt Kohlenoxyd zu eliminieren, wohl aber entwickeln viele der mittels dieser Mischung zunächst erhaltenen Acylchloride Kohlenoxyd, wenn sie für sich mehr oder minder hoch erhitzt werden.

Die Reaktion ist nicht absolut neu: Joist und W. Löb ³⁾ haben 1905 berichtet, daß Acetylchlorid in Berührung mit einem auf 700—850° erhitzten Platindraht nach der Gleichung $2\text{CH}_3\text{CO.Cl} = \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{HCl} + 2\text{CO}$ zerfällt. Ferner hat Staudinger ⁴⁾ in allerjüngster Zeit angegeben, daß Diphenylchloracetylchlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl.CO.Cl}$, bei der Destillation im Vakuum Benzophenonchlorid liefert,

¹⁾ Vergl. auch die im selben Heft 2 dieser Berichte (S. 242) veröffentlichte Beobachtung Gabriels über die Abspaltung von Kohlenoxyd aus Phthalyl-glycylchlorid.

²⁾ Vergl. die Zusammenstellung der Literatur hierüber in diesen Berichten **40**, 4370 Anm. 1, ferner ebenda S. 4062, 4371, 4374 [1907].

³⁾ Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 938 [1905].

⁴⁾ Ann. d. Chem. **356**, 72 [1907]. Vergl. auch Hans Meyer, Monatsh. f. Chem. **22**, 792 [1901].

was auf eine Abspaltung von Kohlenoxyd schließen läßt. Allein über den Geltungsbereich dieser Reaktion war bisher nichts bekannt.

Im allgemeinen spaltet die konzentrierte Schwefelsäure aus tertiären¹⁾ Säuren (z. B. Triphenylessigsäure) leichter und glatter Kohlenoxyd ab als aus den entsprechenden sekundären (Diphenylessigsäure) oder primären (Phenylessigsäure) Säuren²⁾. Ähnliches scheint nach unseren bisherigen Beobachtungen für den Zerfall der Acylchloride durch Erhitzen zu gelten; doch bedarf diese Annahme noch weiterer experimenteller Prüfungen.

Triphenyl-acetylchlorid, $(C_6H_5)_3C.CO.Cl$,

wurde dargestellt, indem 1 Gewichtsteil Triphenylessigsäure mit 1 Gewichtsteil Phosphorpentachlorid und 5 Gewichtsteilen Phosphoroxychlorid etwa 20 Minuten zum gelinden Sieden erhitzt wurde. Die erkaltete Mischung wurde auf zerstoßenes Eis gegossen, worin das hierbei zunächst ausgeschiedene Öl bald erstarrte. Nun wurde das Produkt mit Eiswasser kurze Zeit zerrieben, auf porösem Ton und im Vakuum getrocknet und aus Ligroin umkrystallisiert. Die so gewonnenen farblosen, tafelförmigen oder zu Büscheln vereinigten, prismatischen Kristalle vom Zersetzungspunkt $128-129^\circ$ sind identisch mit dem von Schmidlin und Hodgson in etwas anderer Weise erhaltenen Chlorid; Ausbeute an reinem Produkt etwa 70 % vom Gewicht der Säure.

0.2025 g Sbst.: (nach Carius): 0.0918 g AgCl.

$C_{20}H_{15}OCl$. Ber. Cl 11.56. Gef. Cl 11.21.

Die auffallende Beständigkeit des Chlorids gegen kaltes Wasser haben Schmidlin und Hodgson bereits gebührend hervorgehoben. — Um es weiter zu charakterisieren, haben auch wir es durch Kochen mit Methylalkohol in den Triphenylessigsäure-methylester übergeführt, den Hr. Dr. J. Gyr im gleichen Laboratorium bei Gelegenheit seiner umfangreichen Studien³⁾ über die Ester arylierter Essigsäuren schon vor längerer Zeit aus dem Kaliumsalz der Säure und Methyljodid hergestellt hatte. Unser Ester zeigte den gleichen Schmp. (182°) wie der Gyrs und der von Schmidlin und Hodgson.

Was nun die Abspaltung von Kohlenoxyd aus dem Triphenylacetylchlorid betrifft, so geben Letztere an, daß sie zwar schon beim Schmelzpunkt stürmisch vor sich geht, daß der Rückstand jedoch selbst nach dem Erhitzen auf 150° noch unverändertes Chlorid enthält. Wir erzielten eine vollständige Abspaltung des Kohlenoxyds bei

¹⁾ Definition: Diese Berichte **39**, 62 [1906].

²⁾ Bistrzycki und v. Siemiradzki, diese Berichte **39**, 63 [1906].

³⁾ Chemiker-Ztg. **31**, 802 [1907].

einer Badtemperatur von 170—180°. Die quantitative Bestimmung dieses Gases führten wir hier und in allen nachstehend beschriebenen Fällen in der früher angegebenen Art¹⁾ aus, durch Erhitzen der Substanz im Kohlendioxidstrome. Die aus dem Zersetzungsröhrchen austretenden Gase passierten eine Lösung von Natriumbicarbonat, bevor sie in den mit analytischer Kalilauge beschickten Apparat von Schiff²⁾ eintraten.

0.3647 g Sbst.: 28.9 ccm CO (15°, 717 mm). — 0.3683 g Sbst.: 29.8 ccm CO (17.5°, 705 mm).

$C_{30}H_{15}OCl - CO$. Ber. CO 9.13. Gef. CO 8.74, 8.70.

Wir hatten eigentlich erwartet, daß das nach der Abspaltung von Kohlenoxyd hinterbleibende Triphenylchlormethan in statu nascendi noch Salzsäuregas abgeben und in *ms*-Phenyl-fluoren übergehen würde³⁾; allein es zeigte sich, daß die Natriumbicarbonat-Lösung nur wenig Salzsäure aufgenommen hatte (1.4 %, statt 11.9 % HCl). Offenbar reichte zu letzterer Zersetzung die Endtemperatur des Versuches (180°) nicht aus. Der krystallinisch erstarrte Erhitzungsrückstand krystallisierte aus Ligroin in fast farblosen, mikroskopischen, kurzen, sechsseitigen Prismen, die bei 109—111° schmolzen und den Chlorgehalt des erwarteten Triphenylchlormethans (Schmp. 112°⁴⁾ besaßen.

0.2146 g Sbst.: 0.1075 g AgCl (nach Carius).

$C_{19}H_{15}Cl$. Ber. Cl 12.73. Gef. Cl 12.39.

Diphenyl-*p*-tolyl-acetylchlorid, $(C_6H_5)_2C(C_6H_4.CH_3).CO.Cl$, wurde aus der zugehörigen Säure⁵⁾ ganz analog wie das Triphenylacetylchlorid (s. oben) dargestellt. Es scheidet sich beim Verdunsten seiner Lösung in Ligroin in farblosen Krystallaggregaten aus, die nach vorherigem Erweichen bei 89—90° schmelzen.

0.2527 g Sbst.: 0.1141 g AgCl.

$C_{21}H_{17}OCl$. Ber. Cl 11.06. Gef. Cl 11.17.

Von etwa 120° an beginnt das Chlorid, Kohlenoxyd zu verlieren; bei wenig höherer Temperatur wird die Gasentwicklung sehr lebhaft. Auch hier verläuft sie quantitativ.

0.2402 g Sbst.: 18.2 ccm CO (15°, 721 mm).

$C_{21}H_{17}OCl - CO$. Ber. CO 8.73. Gef. CO 8.41.

¹⁾ Bistrzycki und v. Siemiradzki, diese Berichte **39**, 53 [1906].

²⁾ Ebenda **13**, 885 [1880].

³⁾ Hemilian, diese Berichte **11**, 837 [1878]; vergl. E. und O. Fischer, ebenda S. 613.

⁴⁾ Nach Gomberg und Davis, diese Berichte **36**, 3925 [1903].

⁵⁾ Bistrzycki und Wehrbein, diese Berichte **34**, 3080 [1901].

Mit dem Kohlenoxyd spaltet sich in diesem Falle auch Salzsäuregas fast quantitativ ab, wenn man die Temperatur bis auf etwa 200° steigert.

0.2402 g Sbst.: 0.0928 g AgCl.

$C_{21}H_{17}OCl - HCl$. Ber. HCl 11.37. Gef. HCl 9.81.

Die Untersuchung des Erhitzungsrückstands — vermutlich *ms-p*-Tolyl-fluoren — steht noch aus.

Um nun ein tertiäres Chlorid zu prüfen, das sich von einer Alkyl-diaryl-essigsäure ableitet, wurde die Methyl-di-*p*-tolyl-essigsäure¹⁾ in Arbeit genommen.

Methyl-di-*p*-tolyl-acetylchlorid, $(CH_3.C_6H_4)_2C(CH_3).CO.Cl$.

Auch dieses Chlorid gewannen wir in der oben angegebenen Weise. Es krystallisiert aus Ligroin beim Verdunsten desselben in ziemlich großen, farblosen, oft zu Aggregaten vereinigten Täfelchen, oder flachen Prismen, die nach vorhergehendem Erweichen bei 54½—55½° schmelzen.

0.3029 g Sbst.: 0.1557 g AgCl.

$C_{17}H_{17}OCl$. Ber. Cl 13.01. Gef. Cl 12.71.

Wie das Chlorid der Triphenylessigsäure ist auch das vorliegende gegen kaltes Wasser recht beständig. Bei 4-tägigem Stehen mit Wasser von Zimmertemperatur wurde es nur in sehr geringem Maße verseift. Wird es für sich erhitzt, so erfolgt bis etwa 115° eine nur unbedeutende Abspaltung von Kohlenoxyd, die dann zunimmt und bei 180° ziemlich stürmisch verläuft. Bei längerem Erhitzen auf 220° ist sie vollständig. Gleichzeitig findet eine fast quantitative Chlorwasserstoff-Abspaltung statt.

0.2530 g Sbst.: 23.8 ccm CO (17.5°, 709 mm).

$C_{17}H_{17}OCl - CO$. Ber. CO 10.27. Gef. CO 10.14.

0.3471 g Sbst.: 0.1582 g AgCl. — 0.3683 g Sbst.: 0.1655 g AgCl.

$C_{17}H_{17}OCl - HCl$. Ber. HCl 13.37. Gef. HCl 11.58, 11.41.

Der bräunlich-gelbe Erhitzungsrückstand krystallisierte aus Alkohol in farblosen Täfelchen von rhombischer Form und war identisch mit dem *as*-Di-*p*-tolyl-äthylen, $(CH_3.C_6H_4)_2C:CH_2$ ²⁾.

Bezeichnet man mit Bistrzycki und v. Siemiradzki³⁾ als tertiäre Säuren solche substituierten Essigsäuren, in welchen das die Carboxylgruppe tragende Kohlenstoffatom an drei Alkyle oder Aryle⁴⁾ gebunden ist, so ist die Diphenyl-chloressigsäure nicht als tertiär

¹⁾ Dargestellt nach Haiss, diese Berichte **15**, 1474 [1882].

²⁾ Vergl. Bistrzycki und Reintke, diese Berichte **38**, 840 [1905].

³⁾ Ebenda **39**, 62 [1906]. ⁴⁾ Die auch Substituenten enthalten können.

zu betrachten. Immerhin ist sie den tertiären Säuren so ähnlich konstituiert, daß uns die Abspaltung von Kohlenoxyd aus ihrem oben erwähnten Chlorid, $(C_6H_5)_2CCl.CO.Cl$ ¹⁾, interessierte. Sie verläuft beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck im Kohlendioxidstrom fast ganz glatt, beginnt erst bei ungefähr 200° und kann bei ca. 280° zu Ende geführt werden. Zugleich wird nicht ganz die Hälfte des Chlors als Salzsäuregas abgegeben.

0.2410 g Sbst.: 22 ccm CO (15°, 709 mm); 0.1063 g AgCl.

$C_{14}H_{10}OCl_2 - CO$ Ber. CO 10.57. Gef. CO 9.96.

$C_{14}H_{10}OCl_2 - HCl$ Ber. HCl 13.76. Gef. HCl 11.20.

Der Rückstand stellt ein braunes, ziemlich leicht flüssiges Öl vor.

Diphenyl-acetylchlorid, $(C_6H_5)_2CH.COCl$.

Von Chloriden sekundärer Säuren haben wir bis jetzt nur das der Diphenyllessigsäure auf sein Verhalten beim Erhitzen geprüft. Staudinger²⁾ hat dieses Chlorid vor kurzem indirekt — aus Diphenylketen und Salzsäuregas — erhalten. Wir gewannen es ohne Schwierigkeit aus der Säure mit Hilfe von Phosphorpen- und -oxychlorid, wie das triphenylierte Analogon (s. oben). Farblose, rhombenförmige Täfelchen (aus Ligroin beim Verdunsten). Schmp. 56—57°, nach Staudinger 55°.

0.2053 g Sbst.: 0.1270 g AgCl.

$C_{14}H_{11}OCl$ Ber. Cl 15.38. Gef. Cl 15.30.

Die Abspaltung von Kohlenoxyd beim Erhitzen geht hier schwieriger und weit unvollständiger vor sich als beim triphenylierten Chlorid, ähnlich wie auch die Diphenyllessigsäure selbst beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure erst bei höherer Temperatur und dann weniger Kohlenoxyd abgibt³⁾ als die Triphenyllessigsäure. Die Gasentwicklung aus dem Chlorid ist bis 200° nur sehr gering, dann wird sie deutlich bemerkbar, bis sie um 255° ihr Ende erreicht. Zugleich wird Chlorwasserstoff abgespalten und zwar in annähernd theoretischer Menge.

0.2481 g Sbst.: 13.7 ccm CO (14°, 710 mm); 0.1372 g AgCl.

$C_{14}H_{11}OCl - CO$ Ber. CO 12.15. Gef. CO 6.06.

$C_{14}H_{11}OCl - HCl$ Ber. HCl 15.81. Gef. HCl 14.05.

¹⁾ Bickel, der dieses Chlorid zuerst dargestellt hat, machte schon darauf aufmerksam, daß es gegen kaltes Wasser recht beständig ist. Diese Berichte, **22**, 1538 [1889].

²⁾ Diese Berichte **38**, 1737 [1905]. Vergl. Klingemann, Ann. d. Chem. **275**, 84 [1893].

³⁾ Bistrzycki und v. Sicmiradzki, diese Berichte **39**, 64 [1906].

Es hinterbleibt eine dunkelrotbraune Schmelze.

Bisher haben wir nur bei einem primären Acylchlorid versucht, eine Kohlenoxydabspaltung durch Erhitzen herbeizuführen, nämlich beim Palmitylchlorid¹⁾ (von der Firma Kahlbaum). Eine solche trat in nennenswertem Maße nicht ein. Bis 275° wurden nur Spuren eines brennbaren Gases erhalten, etwa 0.5 ccm aus 0.34 g Substanz. Wohl aber spaltete sich dabei Salzsäure ab. Mit der Untersuchung des Rückstandes sind wir beschäftigt.

Um festzustellen, ob außer dem Chlorid auch andere Derivate der Triphenylessigsäure beim Erhitzen Kohlenoxyd liefern, haben wir das Amid und den Methylester der Säure daraufhin untersucht.

Triphenyl-acetamid, $(C_6H_5)_3C.CO.NH_2$, ist anscheinend zuerst von E und O. Fischer²⁾ in nicht ganz reinem Zustande durch langes Kochen von Triphenylacetonitril mit alkoholischem Kali dargestellt worden. Schmidlin und Hodgson (l. c.) erhielten es rein durch Einleiten von Ammoniak in eine erwärmte Lösung von Triphenylacetylchlorid in Benzol. Wir gewannen es, indem wir das Chlorid 3 Tage lang mit konzentriertem Ammoniakwasser unter zeitweisem Schütteln stehen ließen. Das gut ausgewaschene Rohprodukt krystallisiert aus Toluol in mikroskopischen, farblosen, zu Büscheln vereinigten, flachen Prismen, minder gut auch aus Chloroform-Ligroin. Ausbeute: 2 g reines Amid aus 3 g Chlorid. Schmp. 238°, nach Schmidlin und Hodgson 240—241°. In kalter, konzentrierter Schwefelsäure mit grünstichig-gelber Farbe löslich, die beim Erhitzen bräunlich-orange wird.

0.1933 g Sbst.: 8.6 ccm N (16.5°, 718 mm).

$C_{20}H_{17}ON$. Ber. N 4.87. Gef. N 4.88.

Wird das Amid auf und über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so wird eine geringe Gasentwicklung sichtbar, die wahrscheinlich im wesentlichen von Wasserdampf herrührt. Jedenfalls ist die Menge des bis ca. 300° abgespaltenen Kohlenoxyds sehr gering, weniger als 1 ccm aus 0.2106 g Substanz. Genauer untersucht wurde diese kleine Menge Gas nicht. Es brannte mit bläulicher Flamme.

Der Methylester der Triphenylessigsäure lieferte, bis etwa 250° im Kohlendioxidstrome erhitzt, weder Kohlenoxyd noch Äthylen.

Die Säure selbst zerfällt bekanntlich, wenn sie einige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt wird, in Triphenylmethan und Kohlen-

¹⁾ Kraft und Bürger, diese Berichte **17**, 1379 [1884].

²⁾ Ann. d. Chem. **194**, 261 [1878]: vergl. Heyl und V. Meyer, diese Berichte **28**, 2782 [1895]

dioxyd. Wir haben uns in einem speziellen Versuche davon überzeugt, daß diesem Gase kein Monoxyd beigemischt ist.

Am Schlusse ihrer eingangs zitierten Abhandlung beschreiben Schmidlin und Hodgson die Darstellung der p_3 -Tritolyl-essigsäure aus der Magnesiumverbindung des p_3 -Tritolylchloromethans und Kohlendioxyd. Sie geben an, daß dieses Verfahren stets nur sehr geringe Ausbeuten liefert, während bekanntlich die gleiche Methode überraschend glatt vom Triphenylchloromethan zur Triphenylessigsäure führt¹⁾. Hierzu sei bemerkt, daß der Eine von uns (B.) mit Hr. stud. A. Blaser die Tritolylessigsäure in sehr guter Ausbeute durch Kondensation von p_3 -Dimethylbenzilsäure²⁾ (p_3 -Tolilsäure) mit Toluol dargestellt hat nach dem Verfahren, das Bistrzycki und Wehrbein³⁾ zur Diphenyl- p -tolylessigsäure geführt hat. Näheres darüber, sowie über analoge Kondensationen der Tolilsäure mit Phenolen und Phenoläthern soll später berichtet werden.

Freiburg (Schweiz). I. Chem. Laboratorium der Universität.

124. K. Buch: Über Ammonium-phenolat.

[Aus der Physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Universitätslaboratoriums Breslau.]

(Eingegangen am 21. Februar 1908.)

Das Phenol bildet mit den Alkalimetallen wohl definierte und leicht darstellbare Salze. Ein Ammoniumphenolat hat sich, obgleich das Phenol große Mengen von Ammoniak zu absorbieren vermag und sich mit verflüssigtem Ammoniak in jedem Verhältnis mischt⁴⁾, bisher nicht isolieren lassen. Trotzdem muß das Vorhandensein dieses Salzes in Lösungen, wo Ammoniak und Phenol zusammenkommen, durchaus angenommen werden; nur ist es als Salz aus zwei schwachen Bestandteilen stark hydrolysiert, was seine Isolierung erschwert. Die quantitativen Verhältnisse einer wäßrigen Phenol-Ammoniak-Lösung sind gegeben durch die bekannte Hydrolysenformel⁵⁾ der Dissoziations-
theorie:

$$\frac{(\text{Konz. Säure})(\text{Konz. Base})}{(\text{Konz. Salz})^2} = \text{Hydrolysenkonstante K.}$$

¹⁾ Schmidlin, diese Berichte, **39**, 634 [1906].

²⁾ Gattermann, Ann. d. Chem. **347**, 364 [1906], Gisiger, diese Berichte **39**, 3589 [1906]. ³⁾ Diese Berichte **34**, 3080 [1901].

⁴⁾ Die Mischungen stellen dicke ölige Flüssigkeiten dar.

⁵⁾ s. z. B. Abegg, Theorie d. Elektrolyt. Dissoc. S. 60.