

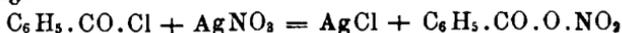
**450. Otto Diels und Harukichi Okada: Über die
Einwirkung einiger Säurechloride auf Kallumnitrat und die
Bildung von Säureanhydriden.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. November 1911.)

Die Wirkung von Säurechloriden auf Nitrate ist schon mehrfach studiert worden. So hat Lachowicz¹⁾ das Verhalten von Acetylchlorid gegen Silbernitrat geprüft und F. Francis²⁾ die Reaktion zwischen Benzoylchlorid und Silbernitrat zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht.

Im letzteren Falle soll die Umsetzung im wesentlichen nach der Gleichung:



unter Bildung von Benzoylnitrat verlaufen, das sich als gemischtes Anhydrid beim Erwärmen in Benzoesäureanhydrid und die Zerfallsprodukte des Stickstoffpentoxyds zersetzt:



Es ist also zweifellos, daß die Entstehung von Säureanhydriden bei der Wechselwirkung zwischen Säurechloriden und Nitraten bereits hier und da beobachtet worden ist. Es scheint uns indessen, als wenn der Reaktionsverlauf bisher nicht richtig gedeutet wurde, und daß erst mit seiner Erkenntnis die Möglichkeit zur Erzielung einer fast quantitativen Ausbeute an Säureanhydriden nach diesem Verfahren gegeben ist.

Bringt man Acetylchlorid bei Zimmertemperatur mit Salpeter zusammen, so setzt alsbald eine Reaktion ein, die allmählich lebhafter wird und unter reichlicher Entwicklung gefärbter Gase verläuft. Auch bei Verwendung anderer Säurechloride, wie Chlor-acetylchlorid, Propionylchlorid oder Benzoylchlorid, bietet sich äußerlich im wesentlichen dasselbe Reaktionsbild.

Die entweichenden Gase bestehen aus großen Mengen von Chlor und Stickoxyden und werden ferner Nitrosylchlorid und vielleicht auch das bisher nicht genau charakterisierte Nitrylchlorid, NO_2Cl , enthalten.

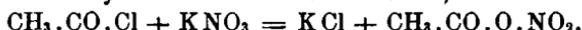
Werden die Quantitäten der reagierenden Stoffe richtig gewählt, so besteht nach beendeter Gasentwicklung das Reaktionsprodukt fast ausschließlich aus einem Gemisch von Chlorkalium und dem betreffenden Säureanhydrid.

Wir sind geneigt, uns nach diesen Beobachtungen den Reaktionsverlauf folgendermaßen vorzustellen: In erster Phase werden sich

¹⁾ B. 17, 1281 [1884].

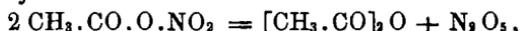
²⁾ B. 39, 3798 [1906].

gleiche Moleküle der beiden Komponenten unter Bildung eines gemischten Säureanhydrids mit einander umsetzen, z. B.:

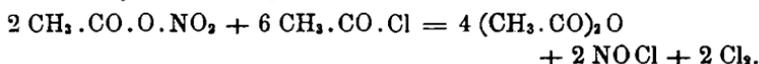


Aus Acetylchlorid wird hierbei das Essig-salpeter-säureanhydrid oder Acetylnitrat entstehen, das von Pictet und Khotinsky¹⁾ aus Stickstoffpentoxyd und Essigsäureanhydrid in reinem Zustande erhalten worden ist.

Während nun nach der bisherigen Vorstellung die Entstehung des bei der Reaktion auftretenden Säureanhydrids durch Zerfall des gemischten Anhydrids erklärt wird:

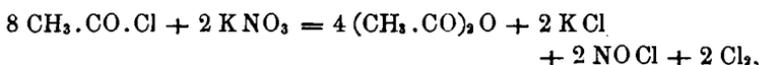


glauben wir aus unseren Beobachtungen folgern zu müssen, daß in der zweiten Phase der Reaktion das Acetylnitrat mit noch unverändertem Acetylchlorid reagiert:



Denn abgesehen davon, daß ein solcher Reaktionsverlauf durchaus mit den Ergebnissen des Experiments übereinstimmt, haben wir uns davon überzeugt, daß ein Gemisch von Acetylchlorid und Acetylnitrat tatsächlich die entsprechende Menge von Essigsäureanhydrid neben reichlichen Mengen von Chlor und Stickoxyden liefert.

Faßt man die beiden Reaktionsgleichungen zusammen, so ergibt sich der Ausdruck:



der den tatsächlich gefundenen Verhältnissen vollkommen Rechnung trägt. Wendet man solche Mengen der Komponenten an, daß sie dieser Gleichung entsprechen, so werden die Ausbeuten an Säureanhydrid fast quantitativ.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Acetylchlorid und Kaliumnitrat.

120 g Acetylchlorid und 20 g geschmolzener und dann sorgfältig pulverisierter Salpeter werden in einem Kolben mit eingeschlifftem Kühler zunächst bei Zimmertemperatur digeriert. Die Flüssigkeit färbt sich nach wenigen Augenblicken bräunlich, und alsbald beginnt die Entwicklung eines Gases, das aus viel Chlor und Nitrosylchlorid besteht. Nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden wird das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade erwärmt und noch $2\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflußkühler zum gelinden Sieden erhitzt.

¹⁾ B. 40, 1163 [1907].

Nach dieser Zeit hat die Gasentwicklung nachgelassen, und auch der Kolbeninhalt ist fast farblos geworden. Man läßt hierauf abkühlen, fügt ca. 50 ccm absoluten Äther hinzu, filtriert, wäscht den aus Chlorkalium bestehenden Rückstand mit Äther aus und unterwirft das Filtrat der Destillation. Die Menge des Essigsäureanhydrids beträgt 34 g, während 40 g von der Theorie gefordert werden. Die Ausbeute beträgt also 85 %. Bei zwei anderen Versuchen, die einmal mit 120 g Acetylchlorid und 30 g Salpeter, das andere Mal mit 120 g Acetylchlorid und 50 g Salpeter angestellt waren, resultierten 50 g (83 %) resp. 63 g (81 %) Essigsäureanhydrid.

Chlor-acetylchlorid und Kaliumnitrat.

Bei diesem Versuche wurden 50 g Chloracetylchlorid und 8 g Kaliumnitrat zunächst wieder $\frac{1}{2}$ Stunde sich selbst überlassen und dann noch etwa $2\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Die Erscheinungen sind ganz ähnlich, wie bei der Umsetzung mit Acetylchlorid. Es entweichen reichliche Mengen eines Gases, das aus Chlor und Nitrosylchlorid besteht, und nach der angegebenen Zeit erhält man eine nahezu farblose Flüssigkeit. Diese wird mit etwa 50 ccm absolutem Äther versetzt, vom Chlorkalium filtriert und das Filtrat zunächst bis gegen 110° bei gewöhnlichem Druck destilliert. Hierauf wird es einer Vakuumdestillation bei 14 mm Druck unterworfen, wobei man eine Fraktion besonders auffängt, die bei $115-125^{\circ}$ siedet, in der Vorlage krystallinisch erstarrt und bei $46-47^{\circ}$ schmilzt. Die Ausbeute an diesem Produkt beträgt 22 g (81 % der Theorie).

Daß es sich wirklich um Chlor-essigsäureanhydrid handelt, wurde folgendermaßen bewiesen: 1 Mol. der bei $46-47^{\circ}$ schmelzenden Substanz wird mit 2 Mol. Anilin zusammengebracht, wobei unter lebhafter Erwärmung eine neue Verbindung entsteht, die auf Ton abgepreßt und zur Reinigung zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde. Der Schmelzpunkt des so gewonnenen Präparates liegt bei 134.5° , ist also derselbe wie der des Chloracetanilids.

Benzoylchlorid und Kaliumnitrat.

50 g Benzoylchlorid und 8 g Kaliumnitrat werden vorsichtig mit freier Flamme bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt, die sich auch hier durch die massenhafte Entwicklung eines grünbraunen Gases zu erkennen gibt. Wenn sich die Reaktionsmasse dunkler färbt und die Gasentwicklung nachläßt, wird abgekühlt, mit 50 ccm Äther vermischt, vom Chlorkalium filtriert und das Filtrat im Vakuum destilliert. Unter 13 mm Druck und bei $150-170^{\circ}$ destillieren etwa 20 g einer Fraktion, die aus Benzoesäureanhydrid besteht, denn sie vereinigt sich mit Anilin in glatter Reaktion zu Benzanilid, das durch den bei $161-162^{\circ}$ liegenden Schmelzpunkt identifiziert wurde.



Heliogr. Meisenbach Riffarth & Co., Berlin

H. Landolt

Reaktion zwischen Acetylnitrat und Acetylchlorid.

22 g Acetylchlorid und 30 g Acetylnitrat (dargestellt nach der Vorschrift von Pictet und Khotinsky¹⁾) werden in einem mit Kühler versehenen Kolben zunächst unter Eiskühlung zusammengebracht. Allmählich läßt man die Temperatur steigen, worauf die Reaktion lebhafter wird und sich auch in diesem Falle unter Entwicklung eines braungrün gefärbten Gases abspielt. Das letztere besteht wieder aus Chlor und Stickoxyden, wie sich deutlich nachweisen läßt.

Wenn die Gasentwicklung nachläßt, wird das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade erwärmt, worauf sie wieder lebhafter wird. Am Ende der Reaktion wird die Flüssigkeit völlig farblos und besteht aus nahezu reinem Essigsäureanhydrid, dessen Menge 27 g beträgt. Die Theorie verlangt 28.9 g, so daß die Ausbeute 93 % beträgt.

Die Berechnung läßt sich folgendermaßen durchführen. Nach der im theoretischen Teile aufgestellten Gleichung: $2 \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2 + 6 \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl} = 4 (\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2 \text{O} + 2 \text{NOCl} + 2 \text{Cl}_2$ entstehen aus 22 g Acetylchlorid 19.06 g Essigsäureanhydrid, hierbei werden 9.8 g Acetylnitrat verbraucht, so daß — da ursprünglich 30 g angewendet worden sind — noch 20.2 g vorhanden sind. Diese liefern beim Erhitzen Stickstoffpentoxyd resp. dessen Zerfallsprodukte, sowie weitere 9.8 g Essigsäureanhydrid, dessen Gesamtausbeute sich demnach zu $19.06 + 9.8 = 28.86$ g berechnet.

461. Johannes Thiele:

Notiz über die Konstitution der aliphatischen Diazoverbindungen und der Stickstoffwasserstoffsäure.

(Eingegangen am 3. November 1911.)

Zu meiner Mitteilung über diesen Gegenstand²⁾ macht Hr. Angelo Angeli mich darauf aufmerksam, daß er schon 1907³⁾ für eine Diazoverbindung des Indols neben der Ringformel der aliphatischen Diazoverbindungen eine Formel vorgeschlagen hat, welche die Gruppe C:N:N enthält. Ebenso hat er im Mai dieses Jahres⁴⁾ in einer Fußnote ausgesprochen, daß dem Diazomethan und der Stickstoffwasserstoffsäure die Formeln N:N:CH₂ und N:N:NH zugesprochen werden könnten. Diese Fußnote ist im Referate im Chem. Zentralbl. (1911, II, 260) nicht wiedergegeben worden.

¹⁾ loc. cit. ²⁾ B. 44, 2522 [1911].

³⁾ R. A. L. 16, II, 790.

⁴⁾ R. A. L. 20, I, 626.