

Über die Zersetzung von Chloroform durch alkoholische Lauge

von

Dr. **Gustav Moßler.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Allg. österr. Apothekervereines, Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1908.)

Gelegentlich der später beschriebenen Versuche mit Trichlorisopropylalkohol wurde zum Vergleich Chloroform in starke alkoholische Kalilauge eingetragen, wobei von selbst eine explosionsartige, unter starker Wärmeentwicklung und Aufschäumen vor sich gehende Reaktion eintrat. Ein näheres Studium der unerwarteten Erscheinung ergab die bisher unbekannte Tatsache, daß bei der gegenseitigen Einwirkung von Chloroform, Alkohol und Alkali neben den bekannten Produkten Ameisensäure und Kohlenoxyd auch Äthylen gebildet wird, und, entgegen der allgemeinen Anschauung, die Bildung von Kohlenoxyd überwiegt, während nur unter günstigen Bedingungen die Hälfte oder ein geringes Mehr des Chloroform zu Ameisensäure umgesetzt wird. Auch festes Ätzkali vermag Chloroform ohne Anwesenheit von Alkohol oder Wasser zu zersetzen, wobei die Ameisensäurebildung gegenüber der Kohlenoxydentwicklung besonders gering ist.

Hermann¹ und später Long² haben die Einwirkung von Bromoform auf alkoholische Lauge und Alkali allein studiert und dabei im Wesen dieselben Produkte festgestellt, wie sie

¹ Liebig's Annalen, 95, p. 211.

² Liebig's Annalen, 194, p. 23.

nach den vorliegenden Versuchen auch von Chloroform geliefert werden, nur daß Hermann ausdrücklich bemerkt, daß dabei keine Spur Ameisensäure entsteht. Interessant ist, daß durch Zersetzung mit alkoholischer Lauge, auch von wechselnder Konzentration und verschiedener Alkoholstärke, Äthylen und Kohlenoxyd doch immer im Verhältnis von ein Volumen C_2H_4 und drei Volumen CO gebildet wird, jedoch kann Long weder für die Bildung von Äthylen noch für das merkwürdig konstante Verhältnis eine Erklärung geben, vermutet aber, daß von den drei aufeinander wirkenden Stoffen zwei sich zunächst zu einer Verbindung vereinigen, welche durch die dritte zersetzt wird.

Geuther¹ bemerkte zuerst bei der Einwirkung von alkoholischer Lauge auf Chloroform, daß außer Ameisensäure auch Kohlenoxyd entsteht, und nahm die Bildung eines durch HCl-Abspaltung aus $CHCl_3$ entstehenden Zwischenproduktes CCl_2 an, das bei weiterer Zersetzung CO liefert. Die Bildung von C_2H_4 neben CO wurde von ihm übersehen. Eine überwiegende Zersetzung von Chloroform zu Kohlenoxyd neben einer geringeren Menge Ameisensäure durch wässriges Alkali unter bestimmten Bedingungen haben Thiele und Dent² festgestellt. Sie neigen zu der Anschauung, daß überhaupt zuerst aus Chloroform nur Kohlenoxyd entsteht und die stattfindende Bildung von Ameisensäure eine sekundäre Reaktion durch Einwirkung des Kohlenoxydes auf das Ätzkali darstellt.

Untersuchung der Bestandteile des Gases.

Das bei Versuchen unter verschiedenen Bedingungen entstandene Gas brennt mit leuchtender und rußender Flamme und wird beim Schütteln mit Bromwasser teilweise absorbiert. Das zurückbleibende Gas besitzt gleichfalls die Fähigkeit zu brennen, zeigt jedoch die nichtleuchtende, eigenartig blau gefärbte Flamme des Kohlenoxydes. Am Saume war immer eine schwach grüne Färbung merklich, die durch Spuren von nicht entfernbarem Chloroformdampf verursacht wird. Außerdem

¹ Liebig's Annalen, 123, p. 121.

² Liebig's Annalen, 302, p. 273.

wurde der von Brom nicht absorbierte Anteil durch die Löslichkeit in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung und den unzweifelhaften und scharfen spektroskopischen Nachweis der Bildung von Kohlenoxydhämoglobin beim Einleiten in eine Blutlösung als Kohlenoxyd charakterisiert.

Um den von Brom absorbierten Anteil des Gases zu bestimmen, wurde eine größere Menge durch einen mit Brom gefüllten Absorptionsapparat geleitet. Die nach der Entfärbung erhaltene Flüssigkeit wurde getrocknet und destilliert. Nach einem Vorlauf, der aus mitgerissenem Chloroform bestand, destillierte die Gesamtmenge bei 129 bis 131° ohne Nebenfraktion über. Nach dem Siedepunkte war somit Äthylenbromid entstanden. Bei der Analyse gaben:

I. 0·3568 g Substanz 0·7110 g Ag Br.

II. 0·4659 g Substanz 0·9283 g Ag Br.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_2H_4Br_2$	I.	II.
Br.....	85·10	84·82	84·72

Damit ist das neben Kohlenoxyd entstandene Gas als Äthylen identifiziert. Außer diesen Bestandteilen konnte kein weiteres gasförmiges Produkt nachgewiesen werden.

Bestimmung des Verhältnisses zwischen Kohlenoxyd und Äthylen und der gebildeten Ameisensäuremenge.

Die Versuche wurden einerseits unter Verwendung alkoholischer Lauge und Chloroform, andererseits durch Einwirkung eines Chloroform-Alkoholgemisches auf gepulvertes Ätzkali ausgeführt. Bei der ersten Versuchsanordnung wurde das Verhältnis zwischen Chloroform und Ätzkali, ferner die Konzentration der Lauge variiert, bei der zweiten der Alkoholgehalt des Chloroforms.

Die Untersuchung des Gases und die Feststellung der Ameisensäuremenge, aus welcher sich indirekt die Menge des entstandenen Kohlenoxydes ergibt, erfolgte aus technischen Gründen in getrennten Versuchen. Das Verhältnis zwischen

Äthylen und Kohlenoxyd wurde durch volumetrische Messungen unter Benützung von Bromwasser und ammoniakalischer Kupferchlorürlösung bestimmt. Da es sich bloß um vergleichende Messungen der relativen Mengen handelte, ergaben die absorbierten Gasmengen direkt das vorhandene Verhältnis. Die umgesetzte Menge Chloroform wurde aus der gebildeten Menge Kaliumchlorid berechnet, die Bestimmung der Ameisensäure erfolgte durch Erwärmen mit Quecksilberchlorid in essigsaurer Lösung und Wägen des abgeschiedenen Kalomel.

Die folgende Versuchsreihe wurde mit alkoholischer Lauge unter Verwendung von soviel Chloroform durchgeführt, daß nach dem Aufbrauchen des Ätzkalis zu Kaliumchlorid noch Chloroform überschüssig war. Mit Lauge aus absolutem Alkohol tritt die Reaktion bei 20% KOH von selbst ein und verläuft explosiv unter sehr bedeutender Wärmeentwicklung, bei 5% KOH langsamer und mit mäßiger Wärmeentwicklung, bei 1% KOH ist zur Durchführung der Reaktion Erwärmen notwendig. Bei Verwendung von Lauge aus 50prozentigem Alkohol tritt durch den Wassergehalt Schichtenbildung ein und ist für Durchmischung zu sorgen. Zur Durchführung der Reaktion ist Erwärmen notwendig.

Konzentration		CO	C ₂ H ₄	HCOOH	
I. 20% KOH	} Absoluter Alkohol	74·9 cm ³	25·1 cm ³	20·40%	19·80%
II. 5% >		75·4	24·6	28·80%	27·40%
III. 1% >		—	—	37·00%	38·10%
IV. 20% KOH	} 50prozentiger Alkohol	75·3 cm ³	24·7 cm ³	41·70%	42·30%
V. 5% >		74·6	25·4	39·90%	38·30%
VI. 1% >		—	—	36·40%	37·20%

Die nächste Versuchsreihe wurde unter Einwirkung einer nur so groß bemessenen Chloroformmenge angestellt, daß nach der Umsetzung das Chloroform vollständig verbraucht, hingegen überschüssiges Ätzkali vorhanden war. Nur bei Versuch I trat langsame, immer mehr sich steigernde Selbstreaktion ein, bei den übrigen Versuchen mußte die Reaktion durch Erwärmen unterstützt werden.

Konzentration		CO	C ₂ H ₄	HCOOH	
I. 20% KOH	} Absoluter Alkohol	74·6 cm ³	25·4 cm ³	49·2%	52·9%
II. 5% >		75·3	24·7	42·3%	43·6%
III. 1% >		—	—	34·3%	36·4%
IV. 20% KOH	} 50 pro-zentiger Alkohol	75·5 cm ³	24·5 cm ³	47·6%	48·3%
V. 5% >		75·4	24·6	53·2%	54·4%
VI. 1% >		—	—	49·9%	51·2%

Es ergibt sich auch hier wie bei Bromoform die merkwürdige Tatsache, daß bei allen Variationen, bei Gegenwart von Wasser und ohne Wasser nach dem Volumverhältnisse auf 3 Moleküle CO 1 Molekül C₂H₄ gebildet wird. Dieses konstante Verhältnis wird aber nur bei den vorbeschriebenen Versuchsanordnungen gefunden, wobei die Menge des Alkohols im Verhältnis zu der in Reaktion tretenden Menge Chloroform sehr groß ist. Bezüglich der Ameisensäurebildung ist ein merklicher Unterschied festzustellen, ob das Chloroform gegenüber der Ätzkalimenge im Überschuß ist oder umgekehrt. Lauge aus absolutem Alkohol bildet weniger Ameisensäure als wasserhaltige Lauge der gleichen Konzentration.

Die nächsten Versuche wurden durch Auftropfen eines Chloroform-Alkoholgemisches verschiedener Konzentrationen auf gepulvertes Ätzkali angestellt, wobei das Verhältnis zwischen Alkohol und Chloroform variiert werden kann. Die Reaktion verläuft explosiv, solange die Alkoholmenge nicht zu groß ist und ist bei nur 1% Alkoholgehalt so heftig, daß zum Teil Verkohlung eintritt, mit dem Zunehmen des Alkoholgehaltes wird die Reaktion immer ruhiger. Auffällig ist die auch schon früher beobachtete Erscheinung, die aber hier besonders stark eintritt, daß sich die Reaktionsmasse rotbraun färbt und Geruch nach Aldehydharz besitzt.

CHCl ₃	C ₂ H ₅ (OH)	CO		C ₂ H ₄		HCOOH	
		I.	II.	I.	II.	I.	II.
I. 99%	1%	84·8 cm ³ ,	86·0 cm ³	15·2 cm ³ ,	14·0 cm ³	20·1%	14·9%
II. 2 Mol.	1 Mol.	82·2	83·1	17·8	16·9	—	—
III. 1 >	2 >	76·8	77·2	23·2	22·8	29·9%	30·2%
IV. 1 >	5 >	75·2	74·9	24·8	25·1	—	—
V. 1 >	10 >	75·3	74·8	24·7	25·2	—	—

Die gebildete Menge Äthylen nimmt mit dem Ansteigen des Alkoholgehaltes zu, bis bei dem Verhältnis von 1 Molekül Chloroform und 5 Molekülen Alkohol das Maximum von 25% erreicht ist, welches nicht mehr überschritten wird.

Auffällig war bei Versuch I, daß trotz der geringen Menge Alkohol die Äthylenmenge unverhältnismäßig hoch gefunden wurde. Der Versuch wurde unter Verwendung von Ätzkali in Stücken wiederholt, wobei die Gasentwicklung nur sehr langsam vor sich geht und die Feststellung der Zusammensetzung nach gewissen Zeiträumen möglich ist. Zur Entwicklung von 100 cm^3 Gas wurden am ersten Tage 3 Stunden gebraucht, diese enthielten 13·6 Volumprocente C_2H_4 , am zweiten Tage 5 Stunden mit 9·5%, am dritten Tage 18 Stunden mit 4·7%, am fünften Tage waren innerhalb 24 Stunden überhaupt erst 60 cm^3 mit 3·7 Volumprozenten C_2H_4 entstanden. Der Versuch zeigt, daß entsprechend der Abnahme des Alkoholgehaltes die Reaktionsgeschwindigkeit und der Äthylengehalt des Gases sinkt.

Wie Bromoform vermag auch Chloroform mit trockenem Ätzkali unter Bildung von Kohlenoxyd zu reagieren, nur muß zur Erzielung einer halbwegs merklichen Einwirkung gepulvertes Ätzkali Anwendung finden. Die Reaktion verläuft schon bei gewöhnlicher Temperatur, aber nur sehr langsam unter eben merklicher Gasentwicklung und ohne Selbsterwärmung. Rascher erfolgt die Umsetzung, wenn man die Reaktion durch Erwärmen unterstützt, wobei durch die freiwerdende Reaktionswärme das Chloroform auch nach dem Entfernen der Wärmequelle in lebhaftem Sieden erhalten wird. Die dabei entstehende Ameisensäuremenge ist sehr gering, bei Einwirkung in der Kälte wurden 14·5% und 13·2%, in der Wärme gar nur 5·5% und 3·6% des reagierenden Chloroform in Ameisensäure übergeführt.

Kekulé¹ erwähnt bei der Einwirkung alkoholischer Lauge auf Chloral nichts von der Bildung eines gasförmigen Produktes, das bei der Umsetzung des abgespaltenen Chloroforms mit alkoholischer Lauge entstehen muß. Tatsächlich findet eine

¹ Liebig's Annalen, 95, p. 214.

Gasentwicklung statt, doch erfolgt sie unter gewöhnlichen Umständen sehr langsam und in so geringer Menge, daß ein Übersehen leicht möglich ist, wenn der Versuch nicht in einem geschlossenen Apparat ausgeführt wird. Wird die Reaktion durch Erwärmen unterstützt, oder reicht die Reaktionswärme zur notwendigen Temperatursteigerung hin, so erfolgt die Zersetzung rasch unter Bildung einer großen Gasmenge. Das Gas enthält wieder auf 75 Teile CO 25 Teile C_2H_4 . Bei Chloral war deutlich festzustellen, daß die Zeitdauer der Reaktion für die Ameisensäurebildung von Einfluß ist. Bestimmt man einmal die Ameisensäuremenge nach rascher Beendigung der Zersetzung durch Erwärmen, das anderemal, indem man die Reaktion erst nach längerem Stehen durch Erwärmen zu Ende führt, so ist im ersten Falle eine bedeutend geringere Ameisensäuremenge festzustellen als bei langsamer Einwirkung. Mit alkoholischer Lauge von 20% KOH wurden so $39 \cdot 1\%$ gegen $69 \cdot 2\%$ Ameisensäure aus dem abgespaltenen Chloroform gebildet.

Bildung von Phosgen durch Einwirkung eines Gemisches von Chloroformdampf und Luft auf Ätzkali.

Die Bildung von Kohlenoxyd und auch von Äthylen läßt sich erklären, wenn man die Bildung eines Körpers CCl_2 als Zwischenprodukt aus Chloroform annimmt, wie dies schon Geuther und nach ihm Thiele und Dent getan haben. Der Körper CCl_2 dürfte für sich wohl nicht existenzfähig sein, doch schien es möglich, daß ebenso wie Kohlenoxyd mit Chlor unter Bildung von Phosgen zu reagieren vermag, umgekehrt auch der Körper CCl_2 durch Aufnahme von Sauerstoff Phosgen liefern könnte. Zur experimentellen Durchführung wurde Chloroformdampf mit Luft gemischt über eine Schicht von Ätzkali geleitet. Der Chloroformdampf wurde kondensiert und die Luft, welche eventuell gebildetes Phosgen mit sich führen mußte, durch eine in einer Kältemischung befindliche Vorlage geleitet. Die aus dem Apparate austretende Luft zeigte den eigenartigen Geruch des Phosgens, in der Vorlage hatte sich mitgerissenes Chloroform angesammelt, welches mit frisch ausgekochtem Wasser ausgeschüttelt wurde. Auf Zusatz von Barytwasser trat Fällung von Bariumcarbonat ein, welche durch Salpetersäure

unter Kohlensäureentwicklung in Lösung ging. Die salpetersaure Lösung gab mit Silbernitrat deutliche Chlorwasserstoffreaktion. Mit Rücksicht darauf, daß die Ätzkalischicht Kohlensäure und Salzsäure als solche zurückgehalten hätte, mußte im Schüttelwasser ein Körper enthalten gewesen sein, der erst durch Zersetzung Kohlensäure und Salzsäure liefert, als welcher nur das erwartete Phosgen in Betracht kommt.

Die durch Einwirkung von Ätzkali und Alkohol auf Chloroform eintretende Bildung von Kohlenoxyd, Äthylen und Ameisensäure läßt sich durch die Annahme erklären, daß ein Teil des Chloroforms durch Abspaltung von Chlorwasserstoff in den Körper CCl_2 übergeht, welcher einerseits Kohlenoxyd liefert, andererseits die Bildung von Äthylen aus Alkohol verursacht. Ein anderer Teil des Chloroforms wird zu Ameisensäure verseift. Bei Bromoform wird man die analoge Zwischenbildung von CBr_2 annehmen dürfen, nur daß hier durch die Lauge Abspaltung von Bromwasserstoff allein, nicht auch Verseifung bewirkt wird, da keine Ameisensäure entsteht.

Der für sich wohl nicht existenzfähige Körper CCl_2 wird im Moment des Entstehens mit Alkohol weiter reagieren und kann als Chlorid einer dem Kohlenoxyd als Anhydrid entsprechenden Säure zwei Reihen von Estern bilden, einerseits den sauren Ester $\text{Cl.C.OC}_2\text{H}_5$, entsprechend dem Chlorkohlensäureester bei der Einwirkung von COCl_2 auf Alkohol, andererseits bei weiterer Reaktion mit Alkohol den neutralen Ester $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, entsprechend der Bildung von neutralem Kohlensäureester aus Chlorkohlensäureester und Alkohol. Der Ester $\text{Cl.C.OC}_2\text{H}_5$ zerfällt zu CO und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, aus welchem durch Einwirkung der alkoholischen Lauge Äthylen gebildet wird. Die Annahme dieses Zerfalles wird durch den von Wilm und Wischin¹ festgestellten analogen Zerfall des Chlorkohlensäureäthylesters zu Äthylchlorid und Kohlenoxyd nahegelegt. Der neutrale Ester $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ wird verseift, wodurch CO entsteht. Aus dem konstanten Verhältniß von drei Volumen CO zu ein Volumen C_2H_4 muß geschlossen werden, daß bei der Bildung der beiden Ester ein Gleich-

¹ Liebig's Annalen, 147, p. 152.

gewichtszustand erreicht wird, wenn auf 1 Molekül $\text{Cl} \cdot \text{C} \cdot (\text{OC}_2\text{H}_5)$ 2 Moleküle $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ vorhanden sind, woraus neben 1 Molekül oder Volumteil C_2H_4 3 Moleküle oder Volumteile CO entstehen. Da diese Konstanz auch bei Versuchen unter Gegenwart von Wasser festzustellen ist, muß geschlossen werden, daß der Körper CCl_2 selbst dann ausschließlich mit Alkohol reagiert, da andernfalls die Kohlenoxydmenge größer gefunden werden müßte.

Erfolgt die Einwirkung von Chloroform auf Ätzkali in trockenem Zustande oder, wie bei den Versuchen von Thiele und Dent, auf eine wässrige Lösung von Ätzkali, so erfolgt die Umsetzung nach der Gleichung $\text{CCl}_2 + 2\text{KOH} = 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$. Auch bei Gegenwart von Alkohol tritt partiell eine solche Umsetzung ein, wenn auf 1 Molekül Chloroform weniger als 5 Moleküle Alkohol vorhanden sind.

Die Bildung von Ameisensäure ist als eine getrennt verlaufende Reaktion durch Verseifung anzusehen, im Gegensatz zu der Anschauung von Thiele und Dent, welche die Bildung der Ameisensäure aus dem primär entstandenen Kohlenoxyd annehmen. Unter Bedingungen, welche eine Verseifung begünstigen, wie Wassergehalt der Lauge, geringere Konzentration, langsame Einwirkung, entsteht mehr Ameisensäure, als unter Umständen, die für eine Chlorwasserstoffabspaltung günstig sind. Ferner kann dies aus dem konstanten Verhältnis von $\text{CO} : \text{C}_2\text{H}_4$ geschlossen werden, da für den Fall, daß ein Teil des Kohlenoxyds durch Überführung in Ameisensäure festgehalten wird, unter verschiedenen Bedingungen verschieden große Mengen Ameisensäure gebildet würden und dadurch das Verhältnis der gasförmigen Produkte nicht konstant bleiben könnte.
