Ueber directe Verwandlung des Anderthalb-Chlorkohlenstoffs (C^4Cl^6) und Einfach-Chlorkohlenstoffs (C^4Cl^4) in Oxalsäure;

von Dr. Anton Geuther.

Die nachfolgenden Versuche, deren Veröffentlichung sich gewisser Gründe halber verzögerte, sind schon im Herbst vorigen Jahres ausgeführt worden *).

Schließt man 1 Aeq. *Anderthalb-Chlorkohlenstoff* (C^4Cl^6) mit 8 Aeq. gepulverten Kalihydrats in ein Glasrohr ein und erhitzt während mehrerer Tage im Oelbade auf 210 bis 220°, so findet gegenseitige Zersetzung statt: es bildet sich Chlorkalium und *oxalsaures* Kali, ohne irgend welche anderen Nebenproducte. Aber die Umsetzung betrifft immer nur einen geringen Theil des angewandten Materials, so daß nach dem Oeffnen des Rohrs sich noch viel unveränderter Chlorkohlenstoff und dem entsprechend viel unverändertes Kalihydrat findet. Die verhältnißmäfsig größten Mengen von Oxalsäure erzielt man noch bei Anwendung nicht sehr weiter Röhren und so viel Mischung, daß eben das Rohr noch leichtes Zublasen gestattet.

Der größte Theil des unveränderten Chlorkohlenstoffs läßt sich mechanisch vom Kali trennen, welch letzteres man

*) Fast zu gleicher Zeit hat Berthelot (Ann. chim. phys. [3] LIV, 87; diese Annalen CIX, 121) eine Arbeit publicirt „über die Einwirkung *alkoholischer Kalilösung* auf verschiedene Chlorverbindungen“, worin es am Schlusse heist: „In der That bildet sich nicht nur unter jenen Umständen aus Chlorkohlenstoff C^2Cl^4 Kohlensäure C^2O^4 , aus Chloroform C^3HCl^3 Ameisensäure C^2HO^3 , HO , aus Chlorkohlenstoff C^4Cl^6 Oxalsäure C^4O^6 , $2HO$ “ u. s. w. — Außer dieser vergleichenden Erwähnung findet sich dort nichts Näheres über die Oxalsäurebildung angegeben.

in Wasser löst und die Lösung mit Essigsäure schwach sauer macht. Scheidet sich hierbei Kieselsäure aus, so ist selbige natürlich abzufiltriren. Aus dem Filtrat kann man die gebildete Oxalsäure durch Chlorcalcium oder essigsames Blei fällen.

0,7945 Grm. des bei 140° getrockneten Bleisalzes wurden mit Schwefelammonium digerirt und so 0,6535 Grm. getrockneten Schwefelbleies erhalten, was 76,6 pC. Bleioxyd entspricht. Die Formel $PbOC^2O^3$ verlangt 75,6 pC.

Das bei der Analyse erhaltene oxalsaurer Ammoniak wurde dazu benutzt, durch Erhitzen daraus *Oxamid* mit all seinen charakteristischen Eigenschaften darzustellen.

Ferner konnte das Bleisalz durch Wärme leicht in schwarzes Bleisuboxyd Pb^2O und ein Gasgemenge von Kohlensäure und Kohlenoxyd, ohne Auftreten irgend welcher anderen Zersetzungsproducte, verwandelt werden.

0,235 Grm. des bei 105° getrockneten Kalksalzes verloren bei steigender Erhitzung auf 145° 0,027 Grm. Wasser = 11,5 pC. Der oxalsaurer Kalk verliert über 100° 12,3 pC. Wasser.

Die Verwandlung des Anderthalb-Chlorkohlenstoffs in Oxalsäure geht demnach nach folgender Gleichung vor sich:

Schließt man 1 Aeq. *Einfach - Chlorkohlenstoffs* C^4Cl^4 mit wenigstens 6 Aeq. gepulverten Kalihydrats in ein Glasrohr ein und erhitzt allmähig und längere Zeit auf 200° , so wird unter Wasserstoffgasentwicklung ebenfalls *oxalsaures* Kali gebildet. Und zwar geht hierbei die Umsetzung trotz der dabei stattfindenden nothwendigen Ausscheidung von Wasserstoffgas auffallenderweise viel rascher und leichter von Statten, als es bei Anwendung von Anderthalb-Chlorkohlenstoff der Fall ist, so daß es leicht gelingt bedeutende

Mengen von Oxalsäure zu erzeugen. Die Anwendung einer höheren Temperatur als 200° muß vermieden werden, da sonst das Rohr leicht durch die Gasentwicklung im Inneren zertrümmert wird.

Beim Oeffnen des Rohrs in der Flamme wurde unter Explosion und starkem Knall die Spitze abgeworfen. Ein Theil des entweichenden Gases konnte indess noch aufgesammelt werden; es verhielt sich wie reines Wasserstoffgas. Mit dem Kalihydrat des Rohrs wurde, nachdem es im Wasser gelöst und durch Destillation der noch unzersetzt vorhandene Einfach-Chlorkohlenstoff davon getrennt war, wie oben verfahren. Das Bleisalz zersetzte sich leicht mit Schwefelammonium in Schwefelblei und *oxalsaures* Ammoniak, denn aus letzterem konnte durch Erhitzen Oxamid mit allen Eigenthümlichkeiten dargestellt werden. Ferner verwandelte sich das Bleisalz durch Erwärmen leicht in Bleisuboxyd Pb^2O , unter Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd ohne jegliche andere Producte.

Der Röhreninhalt findet sich gewöhnlich bei Anwendung des Einfach-Chlorkohlenstoffs etwas schmutzig bräunlich gefärbt, welche Farbe sich auch der Lösung mittheilt. Ich kann nicht entscheiden, ob dieselbe ein zufälliger oder nothwendiger Factor der Umsetzung ist. Jedenfalls ist aber sicher, daß die Menge ihrer Ursache völlig verschwindet gegen die Menge der gebildeten Oxalsäure; der Proceß verläuft demnach in folgender Weise :

Gewiß wird von dieser einfachen Methode, Chlorverbindungen direct in Säuren überzuführen, in der organischen Chemie noch viele Anwendung gemacht werden können, und es stehen, vorzüglich bei Anwendung kohlenstoffreicherer Verbindungen, interessante Resultate zu erwarten.