Ueber die Einwirkung von Chloroform auf
wässriges Alkali;
von *Denselben*.

Schon Geuther¹⁾ hat beobachtet, dass Chloroform mit wässrigen oder alkoholischen Alkalien merkliche Mengen Kohlenoxyd liefert. Bei der in voriger Abhandlung beschriebenen Zersetzung des Benzylcarbamats in Chloroformlösung durch Stickstofftrioxyd beobachteten wir, wie leicht Chloroformdampf schon in der Kälte durch Kali Kohlenoxyd liefert und im Anschlusse daran haben wir einige wenigstens annähernd quantitative Bestimmungen über die Einwirkung von Chloroform auf Kali vorgenommen²⁾.

Man kann leicht 50—100 ccm reines Kohlenoxyd erhalten, indem man ein Azotometer mit warmer, 40 procentiger Kalilauge füllt, einige Tropfen Chloroform hinzufügt und umschüttelt.

Um den quantitativen Verlauf der Zersetzung zu ermitteln, wurde die gebildete Ameisensäure mit Hülfe von Quecksilberchlorid bestimmt; obgleich diese Methode das Kohlenoxyd nur indirect angiebt, hat sie den Vorzug der leichten Ausführbarkeit.

Ungefähr 2 g reines Chloroform werden in einem 4 cm breiten, dickwandigen Probirrohre abgewogen, das einen Ueberschuss von verdünnter Natronlauge enthält und mittelst eines vollkommen luftdichten, paraffinirten Korkes mit einem Rückflusskühler verbunden ist. Letzterer dient dazu, den unvermeidlichen Verlust an Chloroform zu verringern, der dadurch verursacht wird, dass letzteres von dem entweichenden Kohlenoxyd als Dampf mitgerissen wird. Durch den Kühler geht der Stiel eines Witt'schen Centrifugalrührers, dessen Kugel in die Lösung im Rohre taucht. Die Mischung wird während des Versuches durch Einstellen in ein Wasserbad auf einer con-

¹⁾ Diese Annalen **123**, 121.

²⁾ Aehnliche Versuche sind jüngst von A. Desgrez angestellt worden. Compt. rend. **125**, 780.

stanten Temperatur erhalten. Die Zersetzung beginnt, sobald man den Rührer in Bewegung setzt. Bei Temperaturen zwischen 25° und 40° erfordert die Reaction zum vollständigen Abschlusse drei bis vier Stunden. Wenn die Chloroformtröpfchen in der Lösung nicht mehr sichtbar sind, wird der Versuch noch eine Stunde fortgesetzt. Nach Verlauf dieser Zeit ist die Reaction in der Regel beendet. Die Ameisensäure wird jetzt in der essigsauer gemachten Flüssigkeit durch Ausscheidung von Quecksilberchlorür bestimmt.

- I. 2,1320 g Chloroform, durch 20 g Aetznatron in 90 g Wasser bei 25° zersetzt, gaben 1,7868 HgCl.
- II. 2,1575 g Chloroform, durch 20 g Aetznatron in 90 g Wasser bei 30° zersetzt, gaben 2,1325 HgCl.
- III. 2,0590 g Chloroform, durch 20 g Aetznatron in 90 g Wasser bei 40° zersetzt, gaben 3,0285 HgCl.
- IV. 2,5855 g Chloroform, durch 40 g Aetznatron in 70 g Wasser bei 40° zersetzt, gaben 3,9245 HgCl.
- V. 5,8000 g Chloroform wurden durch Kochen mit 61 g Aetznatron und 139 g Wasser in einer mit Rückflusskühler versehenen Flasche zersetzt: 15,1473 HgCl wurden erhalten.

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
In Ameisensäure umgewandeltes Chloroform	21,14	25,03	37,25	38,44	66,14

Diese reichliche Bildung von Kohlenoxyd ist offenbar auf die intermediäre Bildung von Dichlormethylen, CCl_2 , zurückzuführen, welche schon von Geuther³⁾ angenommen wurde. Wir glauben, dass die Ameisensäure überhaupt erst secundär aus dem Kohlenoxyd und dem Aetzkali sich bildet, daher entsteht um so mehr Ameisensäure, je höher die Reactionstemperatur ist.

Rührt man Chloroform, Natronlauge und Phenol *in der Kälte* zusammen, so erhält man wie in der Wärme Salicylaldehyd. Die Ausbeuten sind aber nicht besser, als nach dem ursprünglichen Verfahren von Tiemann und Reimer.

³⁾ loc. cit.