und

86. Zersetzung des Chlorkohlensäureesters durch Chlorzink;

von *Karl Ulsch*.

Bei Versuchen, zwischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Chlorkohlensäureester synthetische Reactionen mittelst der Chlorverbindungen des Zinks oder Aluminiums durchzuführen, hatte Herr Professor Wislicenus die Beobachtung gemacht, daß in stets sehr energisch, ja höchst stürmisch ablaufender Reaction neben Chlorwasserstoff große Mengen von Kohlensäure und von brennbaren Gasen entwickelt werden, der aromatische Kohlenwasserstoff aber völlig intact bleibt. Das Metallchlorür zersetzt daher den Chlorkohlensäureester weit leichter, als es auf den aromatischen Kohlenwasserstoff — die Synthese vorbereitend — wirkt. Nachdem sich durch besondere Versuche hatte nachweisen lassen, daß der zwischen Chlorkohlensäureester und Chlorzink ablaufende Vorgang zu den katalytisch bezeichneten gehöre, d. h. daß große Quantitäten des Esters schon durch unverhältnißmäßig geringe Mengen Chlorzink vollständig zersetzt werden, beauftragte mich Herr Professor Wislicenus mit der Aufklärung des Verlaufs der Reaction durch quantitative Versuche und nähere Untersuchung der gebildeten Producte.

Zur Bestimmung des austretenden Kohlensäure- und Salzsäuregases wurden in mit Rückflusskühler verbundenem Kölbchen gewogene Quantitäten Chlorkohlensäureäther mit frisch geschmolzenem und nach dem Erstarren schnell gröblich gepulvertem Chlorzink zusammengebracht und die aus dem Kühlrohre tretenden Gase durch ein System von Vorlagen geleitet, welche eine gesättigte Lösung von reinem Baryumhydrat enthielten. Die sofort beginnende Reaction mußte, um die Absorption der sauren Gase zu sichern (das Barytwasser der letzten Vorlage mußte klar bleiben), durch Eintauchen des Kölbchens in kaltes Wasser gemäfsigt werden. Um sie nach freiwilligem Ablaufe zu vollenden, wurde schliesslich im Wasserbad gelinde erwärmt und ein gereinigter Luftstrom durch den Apparat gesogen.

Während der Umsetzung trat aus dem letzten Absorptionsgefäfs ein chloroformartig riechendes, mit grüner Flamme brennendes Gas — Chloräthyl — aus.

Der Inhalt der Absorptionskölbchen — mit Ausnahme des letzten, klar gebliebenen — wurde vereinigt und in kohlensäurefreier Atmosphäre filtrirt, der weifse Niederschlag von kohlensaurem Baryum mit ausgekochtem Wasser getrocknet und nach schwachem Glühen und Veraschen des Filters gewogen.

Die gesammelten Filtrate wurden sodann mit Salpetersäure und ihr Chlorgehalt als Chlorsilber bestimmt.

So gaben :

- I. 1,925 g Chlorkohlensäureester 3,195 BaCO₃ und 0,660 AgCl.
 II. 2,890 g " 4,325 " " 1,160 "

Es waren somit ausgetreten :

	Dem Gewicht nach		Auf je 100 Mol. Ester		Auf 100 Mol. CO ₂
	CO ₂	HCl	CO ₂	HCl	
I.	0,7186 g	0,1679 g	91,2 Mol.	25,9 Mol.	28,4 Mol. HCl.
II.	0,9660 g	0,2951 g	82,7 "	30,5 "	36,9 " "

In den Reactionskölbchen fanden sich Partikeln ganz unveränderten Chlorzinks in eine hellbraune zähflüssige Masse eingebettet. Auf Wasserzusatz ging bis auf einige Tropfen eines leichten, angenehm riechenden Oels alles (ZnCl_2) in Lösung.

Es war nun meine Aufgabe, die Natur dieses Oels und der außer Kohlensäure und Salzsäure gebildeten Producte zu ermitteln.

Dazu wurden größere Mengen Chlorkohlensäureester in ähnlicher Weise in mit Rückflusskühler verbundenen Kölbchen zersetzt, die austretenden Gase in eine etwas starke Kalilauge enthaltende Woulff'sche Flasche geleitet, in deren zweiten Hals ein sich zu einem Cylinder erweiterndes Rohr eingesetzt war. Dieses war mit Glassplintern gefüllt, welche — zur Absorption der letzten Spuren saurer Gase — mit Kalilauge befeuchtet gehalten wurden. Von hier traten die Gase nacheinander in zwei U-förmige Röhren, welche durch ein Gemisch von Eis und Kochsalz abgekühlt wurden und aus dem letzten derselben — da aus ihm noch viel brennbares Gas entwich — durch ein Glasrohr, wie es Erlenmeyer*) zur Absorption von Aethylen verwendete, oder durch einen Liebig'schen Kugelapparat. Letzterer, resp. das erwähnte Rohr, enthielten Brom. Sobald nach einige Zeit andauernder Reaction alle Luft ausgetrieben war, trat zwar constant Gas in das Brom ein, es wurde aber hier unter Wärmeentwicklung vollständig absorbirt.

Als auf diese Weise circa 150 g Chlorkohlensäureester zersetzt worden waren, fand sich in den stark abgekühlten U-förmigen Röhren eine nicht unbeträchtliche Menge einer leicht beweglichen Flüssigkeit angesammelt und das viel heller gewordene Brom schied beim Schütteln mit verdünnter Kali-

*) Diese Annalen 1868, 64.

lauge ein farbloses, schweres, wie Aethylendibromür riechendes Oel ab.

Das letztere wurde mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. -Es ging fast alles zwischen 128 und 130° über (Siedepunkt von $C_2H_4Br_2 = 129^\circ$) und der Bromgehalt des Oels ist der des Aethylendibromürs.

0,156 g gaben beim Zersetzen mit Salpetersäure und Silbernitrat im zugeschmolzenen Glasrohr 0,311 Bromsilber; woraus sich ein Bromgehalt ergibt von 84,83 pC., gegen 85,11 pC. in Aethylendibromür. Das bei -18° nicht condensirte, vom Brom direct absorbirte Gas war demnach *Aethylen*.

Die in den stark abgekühlten Röhren vorhandene Flüssigkeit fing, als sie aus dem Kältegemisch herausgenommen worden war, alsbald an zu sieden. Ihre Dämpfe wurden in ein als Vorlage dienendes, auf -18° abgekühltes Rohr eingeleitet und hier wieder verdichtet. Als das Gläschen aus dem Kältegemisch genommen und ein Thermometer in die sich auf Zimmertemperatur erwärmende, wie *Chloräthyl* riechende Flüssigkeit eingetaucht wurde, zeigte letzteres 14 bis 15°, als dieselbe zu kochen begann. In den U-förmigen Röhren blieb eine geringe Menge einer Flüssigkeit zurück, welche den heftigen Geruch des Chlorkohlensäureesters besaß und beim Destilliren aus kleinem Fractionskölbchen bei circa 40° zu sieden begann, wobei noch etwas Chloräthyl abgegeben wurde. Die Hauptmenge ging zwischen 94 und 95° über und war nach Geruch und Chlorgehalt unveränderter *Chlorkohlensäureester* (Siedepunkt 94°), dessen Dämpfe in kleiner Quantität mit den Gasen übergegangen waren :

0,128 g, nach Carius zersetzt, gaben 0,168 AgCl, entspr. 32,47 pC. Chlor, während die Formel $Cl.CO.CO_2H_6$ 32,76 pC. verlangt.

Das bei dem Chlorzink zurückgebliebene Oel, durch Wasser abgeschieden und für sich über entwässerter Potasche getrocknet, destillirte zwischen 124 und 128°, die Hauptmenge von 125 bis 126°, vollkommen über. Es war chlorfrei, roch

angenehm, verseifte sich beim Vermischen mit alkoholischer Kalilösung leicht unter Abscheidung von Kaliumcarbonat und lieferte bei der Elementaranalyse Zahlen, welche zur Formel des *Kohlensäureäthylesters* führen.

- I. 0,1700 g Substanz gaben 0,3139 CO_2 und 0,1340 H_2O .
 II. 0,1720 g " " 0,3165 " " 0,1315 "

	Berechnet für $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$		Gefunden	
			I.	II.
C	60	50,85	50,36	50,19
H	10	8,47	8,76	8,49
O	48	40,68	—	—
	118	100,00.		

Betreffs der Herkunft des Kohlensäureesters ist wohl die Annahme gerechtfertigt, daß derselbe im Chlorkohlensäureester schon von vornherein enthalten war. Es ist ja bekannt, daß beim Einleiten von Kohlenoxychlorid in Alkohol beide neben einander entstehen und sich nur schwer durch fractionirte Destillation von einander trennen lassen.

Für diese Vermuthung spricht die sich ungefähr gleichbleibende Menge dieses Oels im Rückstand. Um dieselbe zu ermitteln, wurden in zwei gewogenen Kölbchen gewogene Quantitäten von wasserfreiem Chlorzink mit eben solchen von Chlorkohlensäureester zusammengebracht und nach vollendeter Reaction zurückgewogen. Die Differenz zwischen dem Endgewicht und der Summe vom Gewicht des Kolbens + Chlorzink, d. h. das Gewicht des Kohlensäureesters nach Entfernung der gasförmigen oder leicht verdampfbaren Zersetzungsproducte des Chlorkohlensäureesters, betrug in einem Versuch 10,0 pC., in einem zweiten 10,5 pC. vom Gewicht des von Kahlbaum bezogenen Chlorkohlensäureesters. Als vom letzteren etwa 200 g einer sehr sorgfältigen Destillation unterworfen wurde, liefs sich in der That aus den oberhalb 96° übergelenden Antheilen etwas Kohlensäureester von 125 bis 126° Siedepunkt gewinnen.

Die Producte der *Spaltung des Chlorkohlensäureesters durch Chlorzink* sind demnach : Kohlensäure, Chloräthyl, Chlorwasserstoff und Aethylen, die letzteren beiden durch Zersetzung des Chloräthyls entstanden. Der Vorgang selbst kann durch die Gleichung ausgedrückt werden :

wobei das Verhältniß von $a : b$ wahrscheinlich von der Schnelligkeit des Ablaufes der Zersetzung und der dabei eintretenden Temperaturerhöhung und damit auch von der relativen Menge wirkenden Chlorzinks abhängt. Dafs bei nur etwa 90 pC. Gehalt des Präparats an Chlorkohlensäureester in manchen Fällen nicht ganz die entsprechende Menge Kohlensäuregas gefunden wird (siehe die zweite der obenstehenden Ermittlungen von CO_2 und HCl), hat darin seinen Grund, dafs — wie nachgewiesen wurde — ein Theil des Chlorkohlensäureesters trotz des Rückflufskühlers in dem Gasstrom unverändert mit verdampft.

Die katalytische Wirkung des Chlorzinks auf Chlorkohlensäureester wird man sich so vorzustellen haben, dafs sich beide zunächst unter Austritt von Chloräthyl, resp. Aethylen und Chlorwasserstoff nach folgender Gleichung umsetzen :

und das gebildete Monochlorzink-Chlorocarbonat sofort in Kohlensäureanhydrid und Chlorzink zerfällt :

worauf letzteres neue Quantitäten des Chlorkohlensäureesters in analoger Weise verändert.