

## Ueber das Verhalten des Chlorkohlenoxyds zu Kohlenwasserstoffen;

von *M. Berthelot* \*).

In dem Verlaufe gewisser Versuche, über welche ich hier nicht weitere Mittheilungen zu machen brauche, war ich überrascht zu finden, daß das Chlorkohlenoxyd die chemische Activität nicht besitzt, welche ihm in den letzten Jahren zugeschrieben worden ist. Ich wurde dadurch dazu veranlaßt, die Versuche Harnitz-Harnitzky's über die Synthese organischer Säuren mittelst Chlorkohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen \*\*) zu wiederholen; aber welche Mühe ich mir auch gegeben habe, um sie bestätigt zu finden, konnte ich doch schlechterdings kein positives Resultat erhalten.

Da es sich hier um eine sehr wichtige Reaction handelt, glaube ich etwas in Einzelheiten eingehen zu sollen.

### I. *Versuche mit reinem Chlorkohlenoxyd.*

Ich habe zuerst mit gereinigtem Chlorkohlenoxyd operirt; zu diesem Zwecke habe ich diese Verbindung nach dem bekannten Verfahren dargestellt, nämlich in der Art, daß ich ein Gemische von trockenem Chlorgas und trockenem Kohlenoxydgas durch eine Reihe von Gefäßen leitete, welche der Sonne ausgesetzt waren, und dann durch trockene Kolben, aus welchen die Luft in dieser Weise durch die bei dem Versuche angewendeten Gase ausgetrieben wurde. Das auf diese Art erhaltene Gas ist niemals reines Chlorkohlenoxyd, sondern es enthält außerdem freies Chlor und freies Kohlenoxyd wie auch eine geringe Menge Luft. Das freie Chlor

\*) Bulletin de la société chimique de Paris, n. s., XIII, 9.

\*\*) Diese Annalen CXXXII, 72 und CXXXVI, 121. D. R.

kann durch Schütteln des Gases mit Quecksilber leicht beseitigt werden, aber weder die Luft noch das Kohlenoxyd kann man entfernen.

Das zu meinen Versuchen angewendete Gas enthielt 80 bis 90 pC. reines Chlorkohlenoxyd; die Zusammensetzung wurde übrigens für jede in Anwendung genommene Portion festgestellt. Solches von freiem Chlor befreites Gas habe ich auf die verschiedenen Kohlenwasserstoffe einwirken gelassen.

1) *Sumpfgas*,  $C_2H_4$ . — Ich habe das gereinigte Chlorkohlenoxyd mit einem gleichen Volume trockenen und reinen Sumpfgases in einer Proberöhre gemischt. Ich habe das Gemische in der Kälte und im zerstreuten Lichte mehrere Tage lang sich selbst überlassen. Ich habe ein anderes, eben so dargestelltes Gemische mehrere Stunden hindurch dem Sonnenlicht ausgesetzt. Aber es trat keine Einwirkung ein, wie daraus, daß das Volum des Gemisches unverändert blieb, und aus der nachher angestellten Analyse hervorging.

Ich habe den Versuch in der Art wiederholt, daß ich ein eben solches Gemische in Glasröhren einschmolz und diese auf  $100^\circ$  erhitzte. Ich habe denselben Versuch angestellt, indem ich 20 Stunden lang auf  $200^\circ$  erhitzte. Aber in dem einen Falle wie in dem anderen blieben die beiden Gase unverändert und ohne die geringste Einwirkung auf einander auszuüben, wie die quantitative Analyse des Gemisches ergab.

Endlich habe ich dasselbe Gemische in einer gekrümmten Glocke während einiger Minuten zum Dunkelrothglühen erhitzt. Es hatte keine Einwirkung statt, und ich habe das Volum jedes der beiden angewendeten Gase unverändert wiedergefunden.

Reines Sumpfgas und reines Chlorkohlenoxyd üben also keine Einwirkung auf einander aus.

2) *Aethylen*,  $C_4H_4$ . — Ich habe mit reinem Aethylen und Chlorkohlenoxyd genau dieselben Resultate erhalten. Die mit einander gemischten Gase übten schlechterdings keine Einwirkung auf einander aus, weder in der Kälte und im zerstreuten oder im directen Sonnenlichte, noch bei mehrstündigem Erhitzen auf 100 oder 200°, noch endlich, wenn sie während mehrerer Minuten zum Dunkelrothglühen erhitzt wurden.

Auch die Anwesenheit von Platinschwamm veranlafste, weder in der Kälte noch bei Dunkelrothglühhitze, die Einwirkung nicht.

3) *Acetylen*,  $C_4H_2$ . — Ich hoffte auf mehr Erfolg bei dem Acetylen, auf Grund der grofsen chemischen Activität dieses Kohlenwasserstoffes. Ich habe einerseits mit einem Gemische aus 1 Volum Acetylen und 3 Volumen Chlorkohlenoxyd operirt, andererseits mit einem Gemische aus 1 Volum Chlorkohlenoxyd und 3 Volumen Acetylen. Weder in der Kälte und im zerstreuten Lichte, noch im Sonnenlichte, noch bei Anwesenheit von Platinschwamm, noch bei 20 stündigem Erhitzen auf 100 oder 200° trat irgend eine Einwirkung ein, wie aus der quantitativen Analyse der Gasgemische hervorging.

Bei Rothglühhitze zeigte sich die Umwandlung des Acetylens zu Benzin und den anderen Polymeren äufserst verlangsamt durch die Anwesenheit des Chlorkohlenoxyds. In der That fanden sich nach einstündigem Erhitzen des an Acetylen reichsten Gasgemisches noch die ganze Menge des Chlorkohlenoxyds und sechs Siebentel des Acetylens unverändert wieder. Das fehlende Siebentel hatte sich übrigens, wie gewöhnlich, zu Polymeren und namentlich zu Benzin umgewandelt, dessen Anwesenheit nachgewiesen wurde; aber Benzoylchlorür hatte sich nicht gebildet, obgleich der Ent-

stehungszustand des Benzins diese Bildung hätte begünstigen sollen.

4) *Benzin*,  $C_{12}H_6$ . — Das Benzin löst eine große Menge Chlorkohlenoxyd. Ich habe die gesättigte Lösung mit einem Ueberschusse des Gases zusammengebracht, und damit in der Kälte und im zerstreuten Lichte, dann in der Sonne, dann bei  $100^{\circ}$  operirt. Ich habe weder eine Verminderung des Volumens des nicht gelösten Gases noch Bildung von Benzoylchlorür constatirt. — Die Anwesenheit des letzteren Chlorürs, wenn dasselbe nachher dem Benzin zugesetzt wird, kann indessen sehr leicht in der Art nachgewiesen werden, daß man die Flüssigkeit mit siedender wässeriger Kalilösung und dann die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure behandelt; die Benzoësäure scheidet sich in Krystallen aus, welche man nicht mit dem unter diesen Umständen auch oft ausgeschiedenen Chlorkalium verwechseln darf; aber dieses Salz ist löslich in weiter zugesetztem Wasser und unlöslich in Aether. Die letzten Spuren Benzoësäure können aus einer solchen Flüssigkeit durch Schütteln derselben mit Aether ausgezogen werden, welchen letzteren man dann verdampft. Ich habe mich davon überzeugt, daß man nur 2 oder 3 Milligrm. Benzoylchlorür anzuwenden braucht, um leicht krystallisirte Benzoësäure zu erhalten. Das Benzin gab aber nach der Behandlung mit Chlorkohlenoxyd davon keine Spur.

Das Chlorkohlenoxyd übt also auf die Kohlenwasserstoffe keine Einwirkung aus.

Aber die Umstände, unter welchen Harnitz-Harnitzky seine Versuche ausführte, waren \*) complicirtere, als die im Vorhergehenden besprochenen. Derselbe theilt nämlich mit, daß er im Sonnenlichte Chlor und Kohlenoxyd in einer

---

\*) Nach den von ihm im Bulletin de la société chimique de Paris, n. s., I, 323 gemachten Mittheilungen.

Reihe von Glasgefäßen auf einander einwirken liefs und dann das Gasgemische, welches er mit Unrecht als reines Chlorkohlenoxyd betrachtete, durch den Dampf von siedendem Benzin im Sonnenlichte leitete. Unter diesen Umständen enthält jedoch das rohe Gasgemische neben Chlorkohlenoxyd auch freies Chlor und freies Kohlenoxyd, deren Verbindung sich bei Anwesenheit von Benzindampf weiter fortsetzt. Ich mußte den Einfluß dieser verschiedenen Umstände, an sich und unter absichtlicher Steigerung jedes derselben, untersuchen.

## II. *Versuche mit Chlorkohlenoxyd bei Gegenwart von überschüssigem Chlor.*

Vermag freies Chlor die Vereinigung des Chlorkohlenoxyds mit den Kohlenwasserstoffen zu veranlassen?

Um diese Frage zu beantworten, habe ich das gereinigte Chlorkohlenoxyd mit etwas freiem Chlor gemischt und das Gemische in der Kälte auf Benzin einwirken gelassen. Es bildete sich keine Spur Benzoylchlorür.

Als Chlorkohlenoxyd mit einer kleinen Menge Chlor und dann einerseits mit Aethylen, andererseits mit Sumpfgas gemischt wurde, resultirte nicht die Bildung irgend eines besonderen Körpers, weder eines flüssigen noch eines festen.

## III. *Versuche mit Kohlenoxyd und Chlor, d. h. mit Chlorkohlenoxyd im Entstehungszustand.*

Ich habe trockenes Chlor und trockenes Kohlenoxyd nach gleichen Volumen gemischt, was sich leicht in der Art bewerkstelligen läßt, daß man einen mit Chlor gefüllten Kolben über der Mündung eines mit Kohlenoxyd gefüllten von gleicher Capacität umstülpt und die beiden Gase sich mischen läßt, bis die beiden Kolben gleich intensive Färbung zeigen. Ich habe dann in jeden der beiden Kolben etwas

Benzin gegeben. Ich habe diese Kolben einerseits dem zerstreuten Lichte, andererseits dem directen Sonnenlicht ausgesetzt. In dem einen Falle wie in dem anderen hatte Einwirkung des Chlors auf die beiden zusammengebrachten Körper, das Benzin und das Kohlenoxyd, statt : fast sofort im directen Sonnenlichte, langsamer im zerstreuten Lichte.

In beiden Fällen bildeten sich zugleich krystallisirtes Chlorbenzin,  $C_{12}H_6Cl_6$ , und Chlorkohlenoxyd,  $C_2O_2Cl_2$ . Die weitere Analyse der Gase zeigte sogar an, daß das Chlor sich nahezu gleichmäÙig auf das Benzin und das Kohlenoxyd vertheilt hatte. Aber in keinem der beiden Fälle bildete sich auch nur die geringste Menge Benzoylchlorür, das dann in Benzoësäure umwandelbar gewesen wäre.

Ich habe auch noch das Chlor auf ein Gemische von Sumpfgas und Kohlenoxyd nach gleichen Volumen einwirken gelassen, sowohl in zerstreutem Licht als im directen, aber ohne daß ich jemals Acetylchlorür erhalten hätte. Im zerstreuten Lichte wirft sich die Einwirkung des Chlors vorzugsweise auf das Kohlenoxyd, wenn sich gleichwohl auch eine kleine Menge Methylchlorür bildet.

Ich habe auch einen langsamen Strom von trockenem Chlorgas und einen eben solchen von trockenem Kohlenoxydgas in einen mit Papier umgebenen Kolben treten lassen, um die beiden Gase zu mischen ohne sie zu verbinden; dann habe ich dieses Gemische in eine geräumige Retorte geleitet, welche etwa 20 Grm. siedendes Benzin enthielt und dem Sonnenlicht ausgesetzt war. Die Gase traten direct in den Dampf des Kohlenwasserstoffs ein und entfärbten sich alsbald. Es bildeten sich Chlorkohlenoxyd und verschiedene chlorhaltige Derivate des Benzins. Aber diese Producte gaben bei Behandlung mit siedender Kalilauge u. s. w. nicht die geringste Spur Benzoësäure.

IV. *Versuche mit rohem Chlorkohlenoxyd, das mit Chlor und Kohlenoxyd gemischt war, unter Mitwirkung von Wärme und Licht.*

Das sind die complicirteren Bedingungen des von Harnitz-Harnitzky beschriebenen Versuches. Ich habe denselben wiederholt und mich dabei sorgfältigst an die von diesem Chemiker gemachten Angaben gehalten. Das trockene Chlorgas und das trockene Kohlenoxydgas wurden Blase für Blase gemischt und langsam durch eine Reihe von Glasgefäßen geleitet, in welchen die Vereinigung vor sich ging. Diese ist jedoch unter diesen Umständen niemals eine vollständige; ich habe mich davon durch die Analyse mehrerer Proben des Gases überzeugt, welche während der Dauer des Versuches dem Gasstrom und selbst bei dem Eintreten desselben in die, das Benzin enthaltende Retorte entnommen wurden. Ich gebe die Zusammensetzung der einen dieser Proben :

Freies Chlor	10
Chlorkohlenoxyd	37
Kohlenoxyd	11
Luft	42
	<hr/>
	100.

Dieses Gasgemische wurde in eine geräumige Retorte geleitet, welche etwa 30 Grm. zum lebhaften Sieden gebrachtes Benzin enthielt und dem Sonnenlichte ausgesetzt war. Die Gase traten nur in den Dampf, in Befolgung der von Harnitz-Harnitzky gegebenen Vorschrift. — Es hatte reichliche Bildung von Chlorbenzin,  $C_{12}H_6Cl_6$ , und von Chlorsubstitutionsproducten des Benzins statt. Das rohe Product gab bei der Destillation nur einige Tropfen Flüssigkeit in der Nähe des Siedepunktes des Benzoylchlorürs. Diese Flüssigkeit wurde, wie auch die flüchtigeren Producte und der Rückstand in

der Retorte, für sich mit Kali behandelt, aber ohne irgend ein Resultat; ich habe keine Spur Benzoylchlorür und also auch keine Benzoësäure erhalten.

Da sich bei diesem Versuche Chlorbenzin, das heißt ein Additionsproduct gebildet hatte, glaubte ich, daß es nothwendig sein könne, unter denjenigen Bedingungen zu operiren, welche als die für die einfache Substitution des Chlors an die Stelle von Wasserstoff in dem Benzin günstigsten betrachtet werden. Ich habe deshalb diesen Versuch in der Art wiederholt, daß dem Benzin einige Hunderttheile Jod zugesetzt, sonst aber alle Umstände wie vorher belassen wurden. Was die Bildung von Benzoylchlorür betrifft, hat auch dieser Versuch, wie alle die anderen von mir angestellten, lediglich ein negatives Resultat ergeben.

---

## Ueber das Verhalten des Chlorkohlenoxyds zu Benzin; von *Demselden* \*).

Da ich in einer deutschen Zeitschrift gelesen habe, daß es Graebe gelungen ist, das Chlorkohlenoxyd auf Anthracen so einwirken zu lassen, daß er ein Kohlenstoffderivat dieses Kohlenwasserstoffs erhielt, so habe ich geglaubt, meine Versuche wieder aufnehmen zu sollen. Ich habe dieses Mal mit Benzin, Naphtalin, Anthracen und Acenaphten operirt und zuerst gasförmiges, dann auch nach dem neuen Verfahren erhaltenes flüssiges Chlorkohlenoxyd angewendet.

---

\*) Bulletin de la société chimique de Paris, n. s., XIII, 391.