

Mayer, découverte d. couches à Congéries dans le bassin du Rhône. 203

cato; umbonibus tumidis, recurvis, obtusis; lunula minima, sulco profundo notata; cardine crasso, lamna cardinali elongata, tenui. — Long. 36, lat. 32 Millim.

Très-voisine du C. Partschi, des étages helvétique et tortonien, cette Cardite-ci me paraît digne d'être distinguée, vu sa taille majeure, sa forme un peu plus transverse et ses côtes moins nombreuses et plus larges, moins nettement granuleuses. Elle est à peu près intermédiaire entre l'espèce citée, le C. antiquata et une espèce astienne que je crois nouvelle.

Mittheilungen
aus dem Laboratorium von Prof. Dr. J. Wislicenus.

XVII. Ueber den Bichloräther.

Von

Haruthiun Abeljanz

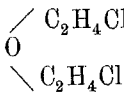
aus Armenien.

Nachdem Lieben durch Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoffgas auf Aldehyd das bei 116—117° siedende Aethylidenoxychlorür $C_4H_8Cl_2O$ dargestellt hatte¹⁾, welches sich als ein einfach gechlortes Diäthyloxyd

$$\begin{array}{l} / C_2H_4Cl \\ O \\ \backslash C_2H_4Cl \end{array}$$

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 336.

durch Einwirkung von Chlor auf Aethyläther zu bereiten¹⁾. Es gelang ihm in der That einen gleich zusammengesetzten Körper von dem Siedepunkte 140—147° zu erhalten, den er damals ebenfalls als einen »einfach gechlorten Aether«



Verschiedenheit der Siedepunkte auch das abweichende Verhalten beider Körper bei der Zersetzung durch Wasser. Während das Aethylidenoxychlorür beim Vermischen mit Wasser schon bei gelindem Erwärmen in Chlorwasserstoff und Aldehyd zerfällt, zersetzen sich Wasser und einfach gechlorter Aether auch bei höherer Temperatur nur unvollständig mit einander und es entsteht dabei »eine vom Aldehyd verschiedene, obgleich auch das Silberoxyd reduzierende Substanz.«

Energischer reagierte wässrige Kalilösung »diese« schreibt Lieben, »wirkt sowohl auf den einfach gechlorten Aether selbst, als auch auf das durch Behandeln desselben mit Wasser erhaltenen Produkt sehr heftig ein; die Masse schwärzt sich, Krystalle von Chlorcalcium scheiden sich ab und etwas von einem harzartigen Körper wird gebildet; bei der Destillation erhält man dann als flüchtiges Produkt Alkohol und in dem Rückstande habe ich die Anwesenheit von Essigsäure nachgewiesen.« Hieraus zog er den Schluss, dass das Wasser und wässrige Kalilösung den gechlorten Aether in verschiedener Weise verändern. Das Erste »lässt einen Silberoxyd reduzierenden und vermuthlich mit dem Aldehyd isomeren Körper entstehen; bei der Einwirkung von Kali spaltet sich dieser Körper zu Alko-

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. CXI, 121.

hol und Essigsäure.« In einer spätern ausführlicheren Arbeit ¹⁾, bleibt Lieben bei der Behauptung, dass der Chloräther mit Kali Essigsäure liefere, sich mit Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Salzsäure zersetze, wobei die wässrige Lösung einen einigermassen an Aldehyd erinnernden, aber doch schärferen und viel reizenderen Geruch annehme, und gegen Silbernitrat und Kali sich wie ein Aldehyd verhalte, doch sei bestimmt kein Aldehyd darin vorhanden.

Durch weiter fortgesetzte Untersuchungen über die Constitution des Bichloräthers, hauptsächlich durch das Studium der bei Einwirkung des Natriumäthylates und Zinkäthyls erhaltenen Derivate desselben kam Lieben zu dem Resultate, dass das Chlor unsymmetrisch in den im Molecül des Aethers enthaltenen Aethylradicalen vertheilt ist, so dass man dem gechlorten Aethyläther die Formel $\begin{matrix} C_2H_3Cl_2 \\ C_2H_5 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \\ O \end{matrix} \right.$ beilegen muss ²⁾. Hierauf änderte sich natürlich auch die übliche Nomenclatur für die Chlorsubstitutionsprodukte des Aethers. Der von Malaguti entdeckte Bichloräther $C_4H_6Cl_4O$ musste Tetrachloräther und Lieben's einfach gechlorter Aether »Bichloräther« genannt werden.

Ehe Lieben diesen Nachweis führte, hatte er gemeinschaftlich mit Bauer durch die Einwirkung von Zinkäthyl und Zinkmethyl auf Bichloräther ($C_4H_8Cl_2O$) die Produkte $C_4H_8Cl(C_2H_5)O$, $C_4H_8Cl(CH_3)O$ und $C_4H_8(C_2H_5)_2O$ ³⁾, und später allein, bei Anwendung von Natriumäthylat ⁴⁾

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 1868, CXLVI, 185 und 230.

²⁾ Ebenda 1868, CXLI, 236.

³⁾ Ebenda 1868, CXXIII, 130.

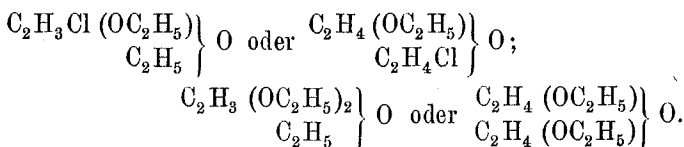
⁴⁾ Ebenda 1868, CXXXIII, 287.

die Körper $C_4H_8Cl (OC_2H_5)_2 O$ und $C_4H_8 (OC_2H_5)_2 O$ dargestellt.

In seiner ausführlichen Abhandlung vom Jahre 1867¹⁾ endlich stellte er alle bis dahin über die Umwandlungen des Bichloräthers gemachten Erfahrungen zusammen; in ihr ist auch der Nachweis der unsymmetrischen Vertheilung der Chloratome im Bichloräther ausführlich gebracht.

Die aus dem Bichloräther durch Einwirkung von Zinkäthyl, resp. Zinkmethyl und von Natriumäthylat direkt entstehenden Produkte geben allerdings an sich so gut wie gar keinen Aufschluss über die Constitution des Bichloräthers. Der Aethylehloräther z. B. könnte ebenso wohl $C_2H_3Cl (C_2H_5) \left\{ \begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array} \right\} O$ als $C_2H_4 (C_2H_5) \left\{ \begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_4Cl \end{array} \right\} O$ sein, und auch

die Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure, welche ihn in Jodäthyl und Jodbutyl²⁾ verwandelt, lässt sich gleich gut durch beide Formeln ausdrücken. Ebenso geben die Aethoxyläther keine Anhaltspunkte:

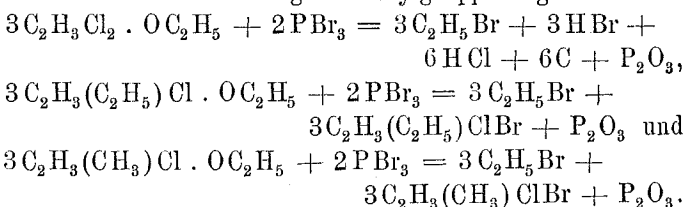


Lieben musste daher zur Entscheidung der Frage die weiteren Umsetzungen dieser Produkte, bei welchen die einzelnen ursprünglichen Aethylgruppen von einander abgespalten werden, eingehend studiren. Die Erwartung, es würde sich namentlich das Phosphorsuperchlorid dazu anwenden lassen, bestätigte sich nicht — dasselbe wirkt,

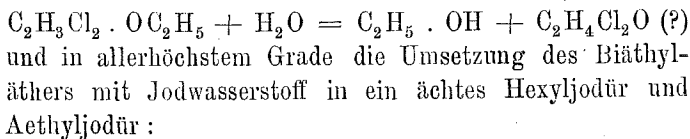
¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. CXLVI, 180.

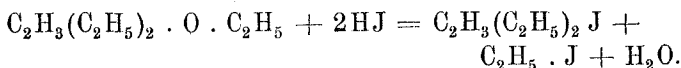
²⁾ Ebenda CL, 87.

nach Lieben, bei gewöhnlicher Temperatur auf den Bichloräther gar nicht ein, beim Erhitzen in verschlossenen Glasröhren dagegen unter so tief greifender, von Verkohlungs begleiteter Zersetzung, dass an eine Gewinnung charakteristischer Produkte nicht zu denken war. Ueberhaupt musste das Phosphor-Pentachlorür aufgegeben werden, da die Zersetzung des Aethylchloräthers scheinbar ohne Spaltung verlief, vielmehr letzterer, unter Umwandlung des ersteren in PCl_3 , nur in höher gechlorte Körper derselben Art überging. Mit besserem Erfolge dagegen bediente sich Lieben des Phosphortribromür's, welches mit Bichloräther, Aethylchloräther und Methylchloräther stets Bromäthyl, und in beiden letztern Fällen noch die Körper $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$ und $\text{C}_4\text{H}_8\text{ClBr}$, resp. $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$ und $\text{C}_3\text{H}_6\text{ClBr}$ gab. Es wird dadurch mit Evidenz bewiesen, dass im Bichloräther, und daher auch in denjenigen seiner Derivate, welche das Chlor theilweise oder vollständig durch andere Gruppen ersetzt enthalten, Aethyl als solches unalterirt vorhanden sein muss, und dass daher die Chloratome des Bichloräthers einer einzigen Aethylgruppe angehören:



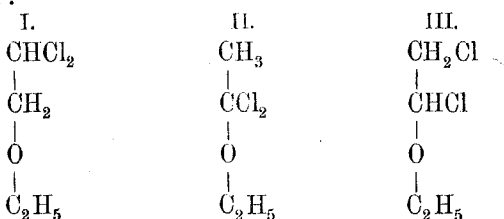
Ebenso entscheidend ist die Nachweisung der Bildung von Aethylalkohol bei Zersetzung des Bichloräthers durch Wasser



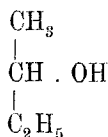


Es steht daher für den Bichloräther die Formel $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ fest.

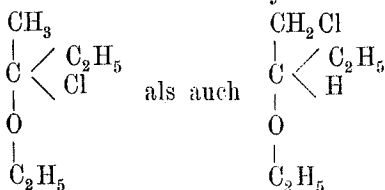
Auf welche Weise nun aber die beiden Chloratome innerhalb der einen Aethylgruppe vertheilt, ob sie beide an ein und dasselbe Kohlenstoffatom und an welches, ob sie an beide gebunden sind, d. h. welche der folgenden Formeln:



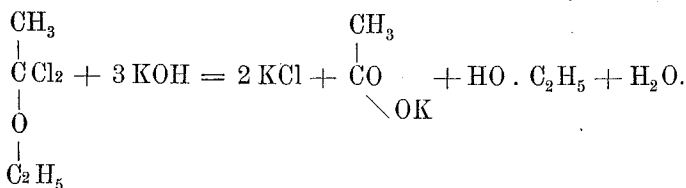
die wahre Constitution des Bichloräthers ausdrückt, ist von Lieben nicht mit voller Sicherheit entschieden worden. Durch den Nachweis, dass der durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf den Aethylchloräther entstehende Butylalkohol ein secundärer



ist, wird die Formel I. allerdings von vornherein ausgeschlossen, lässt sich aber mit II. und III. gleich gut vereinigen. Es könnte nämlich der Aethylchloräther ebensowohl

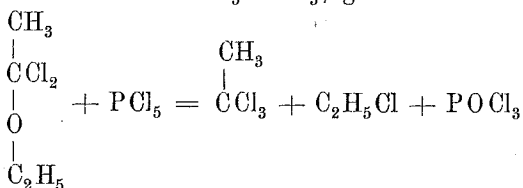


sein. Einen Anhaltspunkt zur Entscheidung zwischen beiden Ausdrücken dagegen bietet die von Lieben zweimal veröffentlichte Angabe, dass der Bichloräther mit Kaliumhydrat theilweise in Essigsäure umgewandelt werde, was nur durch die Formel II. erklärt werden kann:



Es schien daher nach Lieben's Untersuchungen diese Formel mit genügender Sicherheit begründet zu sein, so dass sich auch Lieben vorwiegend für sie entschied.

Zu meinen in Folgendem mitgetheilten Arbeiten über den Bichloräther wurde ich durch eben diese Angaben Lieben's veranlasst. Ich hoffte nämlich durch die Einwirkung der Chlorverbindungen des Phosphors doch noch zu dem Trichloräthan $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_3$, gemäss der Gleichung:



gelangen zu können und beabsichtigte dasselbe alsdann zum Ausgangspunkte einer Reihe von weiteren Untersuchungen zu machen. Diese Hoffnung schlug allerdings fehl, indessen gab mir die Phosphorpentachlorür-Wirkung entscheidende Aufschlüsse über die Natur des Bichloräthers, welche allerdings mit der Ansicht Liebens im Widerspruch standen und deshalb sorgfältige Prüfung auch von anderen Seiten her verlangten.

Den zu meinen Untersuchungen notwendigen Bichloräther bereitete ich genau nach Lieben's¹⁾ Vorschrift und wendete besondere Sorgfalt auf möglichste Reindarstellung durch mehrmalige Destillation.

I. Einwirkung von Phosphorpentachlorür auf Bichloräther.

Ich muss sofort damit beginnen, der Behauptung Lieben's²⁾, dass der fünffache Chlorphosphor bei gewöhnlicher Temperatur oder bei gelindem Erwärmen auf Bichloräther nicht wirke, zu widersprechen, wenn auch neuerdings, wohl in Folge meiner ersten vorläufigen Mittheilungen über diesen Gegenstand³⁾, O. Jacobsen⁴⁾ dieselbe Angabe macht. Ich habe Bichloräther in allen Stadien der Reinheit sich ausnahmslos mit Phosphorpentachlorür, gleichgültig ob letzteres rein oder mit Trichlorür gemengt war, nach kurzer Zeit unter Erwärmung und bald heftig werdender Gasentwicklung umsetzen gesehen. Zur Untersuchung der hierbei gebildeten Produkte verfuhr ich folgendermassen:

Eine aufwärts gerichtete tubulirte Retorte wurde mit einem Rückflusskühler verbunden, von dessen oberem Ende aus ein Gasleitungsrohr in einen Chlorcalciumapparat führte, hinter welchem die übergehenden Gase und Dämpfe zuerst eine leere und dann eine etwas Wasser enthaltende Wulff'sche Flasche zu passiren hatten. Sie traten darauf in einen abwärts gerichteten, mit Eiswasser auf 0° gehalte-

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. CXLVI, 181—184.

²⁾ Ebenda, CXLVI, 213.

³⁾ Berichte d. d. chem. Gesellsch. zu Berlin 1871, Nr. 1, S. 61.

⁴⁾ Ebenda, Nr. 5, S. 216.

nen Liebig'schen Kühler und zuletzt in ein von Eis und Kochsalz umgebenes, U förmiges Kugelrohr ein.

Ehe der Apparat vollkommen zusammengefügt war, wurde die Retorte mit Phosphorpentachlorür beschickt, und längere Zeit ein Strom trocknen Chlorgases hindurch geleitet, um etwa noch vorhandenes Phosphortrichlorür zu sättigen, und die Chloratmosphäre alsdann durch trockne Luft vollkommen verdrängt. Alle Verbindungen des Apparates wurden hierauf hergestellt, in den Tubulus der Retorte an Stelle des Gasleitungsrohres ein mit Glashahn versehener Röhrentrichter eingesetzt und durch diesen allmählig ein Molekul Bichloräther zum Phosphorpentachlorür gebracht. Die Reaktion trat alsbald mit ziemlicher Heftigkeit ein, wobei die Masse an einem für den Röhrentrichter eingesetzten Thermometer Temperaturen von 65° bis 70° zeigte. Die aus der stark siedenden Flüssigkeit aufsteigenden Dämpfe flossen dabei grösstentheils in die Retorte zurück, in der unter 0° abgekühlten Vorlage aber sammelte sich eine sehr reichliche Menge einer farblosen, leichtbeweglichen Flüssigkeit an. Nach etwas mehr als einer halben Stunde war bei Anwendung von ca. 200 Grm. Bichloräther die freiwillige Einwirkung beendet, indessen noch etwa ein Viertel des Phosphorsuperchlorids unverändert geblieben. Ich erhitzte daher die Retorte längere Zeit im Wasserbade, bis auch nach dem Erkalten alles gelöst war. Während im ersten Theile der Wirkung die Bildung von Salzsäurenebeln in der wasserhaltigen Wulff'schen Flasche eine sehr geringe gewesen war, traten solche jetzt reichlicher auf, und die Menge der in der stark abgekühlten Vorlage condensirten Flüssigkeit vermehrte sich noch beträchtlich.

Diese letztere bestand aus reinem Aethylchlorür.

Beim Entfernen der Kältemischung begann sie alsbald zu sieden, wobei das Thermometer constant 12° zeigte. Die Dämpfe hatten den angenehmen chloroformartigen Geruch des Chloräthyls und verbrannten unter Salzsäure-Entwicklung mit schön grün gesäumter Flamme. Um keinen Zweifel an der Identität zu lassen, verwandelte ich den grösseren Theil der umdestillirten Flüssigkeit durch alkoholische Kaliumsulfhydratlösung in Mercaptan, dessen alkoholische Lösung ich durch eine eben solche von Aetzsublimat fällte. Der Niederschlag wurde aus siedendem Alkohol umkrystallisirt und so in schwer löslichen glänzenden Blättchen erhalten. Mit diesen wurde eine Quecksilberbestimmung ausgeführt.

0,3438 Grm. wurde in starker, mit Alkohol vermischter Salzsäure gelöst und durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das auf getrocknetem Filter gesammelte Quecksilbersulfid wog 0,2694 Grm. Es entspricht dies einem Quecksilbergehalte von 67,55 %, während die Theorie für die Verbindung $C_2H_5 \cdot S - Hg - Cl$ 67,45 % verlangt.

Diese Beobachtungen bestätigen im Bichloräther das Vorhandensein einer unveränderten Aethylgruppe und damit die Beschränkung des Chlorgehaltes auf die andere des ursprünglichen Aethers.

Das in der zweiten Wulff'schen Flasche vorgelegte Wasser enthielt ziemlich bedeutende Mengen von Salzsäure.

Die in der Retorte zurückgebliebene Hauptmasse, eine nur wenig bräunlich gefärbte Flüssigkeit, wurde hierauf unter guter Kühlung der Dämpfe der fractionirten Destillation unterworfen. Es ging zuerst ein kleiner Theil unter 100° , bei gegen 80° beginnend, über, die Hauptmasse zwischen 100° und 160° , ohne dass das Thermo-

meter bei irgend einem Punkte Andeutungen von Constanz des Siedepunktes gezeigt hätte. Ich habe vergeblich versucht, durch oft wiederholte Fractionirungen der einzelnen Destillationsantheile, irgend einen reinen Körper zu isoliren.

Die unter 100° übergangene Fraction bestand fast vollkommen aus Phosphortrichlorür. Ein Theil derselben wurde mit Chlorgas zusammengebracht und ging in anscheinend vollkommen festes Phosphorpentachlorür über, welches nach der Zersetzung mit Wasser alle Reaktionen der Phosphorsäure gab. Eine andere Portion wurde direkt mit Wasser unter stürmischer Entwicklung von Salzsäure zersetzt. Die klare, etwas aldehydartig riechende Flüssigkeit enthielt neben etwas Phosphorsäure viel phosphorige Säure. Sie fällte aus Sublimatlösung metallisches Quecksilber aus, hinterliess beim Eindampfen einen Syrup, welcher bei stärkerem Erhitzen Ströme von Phosphorwasserstoffgas entwickelte, das an seinem Geruch, seiner leichten Entzündbarkeit, stark leuchtenden und einen weissen Rauch ausstossenden Flamme, und an der Fällung von schwarzem Phosphorkupfer beim Einleiten in eine Kupfersulfatlösung mit Sicherheit erkannt wurde. Nachdem aller Phosphorwasserstoff ausgetrieben war, enthielt der zähe Rückstand nur noch Phosphorsäure. Eine Flüssigkeit von dem angeblichen Siedepunkte des Dichloräthylchlorürs $\text{CH}_3 - \text{CCl}_3$ (115°) konnte nicht isolirt werden.

Aus den über 100° siedenden Fractionen, liessen sich, wie schon erwähnt, reine Körper ebenfalls nicht abscheiden. Es wurden daher die einzelnen Antheile auf ihre Zersetzbarkeit mit Wasser geprüft.

Alle unter 130° übergegangenen Destillate wirkten auf Wasser unter starker Salzsäure-Entwicklung ein. Die wässrigen Lösungen waren schwach getrübt, schieden in-

dessen grössere Mengen von öligen Produkten nicht ab, und besassen einen eigenthümlichen stechenden aldehydartigen Geruch.

Die Zersetzungsflüssigkeiten der Fractionen unter 115° zeigten neben viel Phosphorsäure noch etwas phosphorige Säure durch ihre Reaktionen an. In den Destillaten zwischen 115° und 130° konnte nur noch Phosphorsäure nachgewiesen werden. Alle bestanden vorwiegend aus Phosphoroxychlorid mit vielleicht noch etwas Pentachlorür. Jedenfalls überwog die Menge des Phosphoroxychlorids das ganze in der Reaktion gebildete Quantum PCl_3 bedeutend.

Um den erwähnten aldehydartig riechenden Körper zu isoliren, kochte ich die durch Wasser erhaltenen Flüssigkeiten mit Bleioxyd und destillirte nach Eintritt neutraler Reaction die Flüssigkeit halb ab. Das Condensationswasser liess hierbei ein in viel Wasser lösliches farbloses Oel von stechendem Aldehydgeruch fallen, welches indessen keinen constanten Siedepunkt besass, sich vielmehr während der Destillation mit Salzsäureentwicklung zersetzte. Ich oxydirte es desshalb direkt, indem ich den Haupttheil der Destillate am Rückflusskühler mit einem Ueberschusse von Silberoxyd kochte. Es trat eine starke Reduktion von Silber, welches sich theilweise als Spiegel auf der Kolbenwandung absetzte, ein. Als die Niederschläge gesammelt und nach dem Auswaschen in Salpetersäure gelöst wurden, blieb viel Chlorsilber zurück, obgleich die destillirte wässrige Flüssigkeit vorher sich mit Silbernitrat kaum getrübt hatte. Silberacetat konnte nicht erhalten werden, die Flüssigkeit enthielt vielmehr ein etwas leichter lösliches Silbersalz, welches sich beim Verdampfen der Lösung unter Silberabscheidung zu zersetzen begann.

Um die Säure nicht zu verlieren, zersetzte ich die Lösung mit Schwefelwasserstoff und neutralisirte das vom Schwefelsilber getrennte farblose Filtrat durch Kochen mit Zinkcarbonat. Nachdem die Flüssigkeit auf dem Wasserbade etwas concentrirt worden war, schied sie beim Verdunsten über Schwefelsäure ein in zu Warzen vereinigten Blättchen und Nadeln krystallisirendes Zinksalz ab. Durch Umkrystallisiren gereinigt, wurde dasselbe der Analyse unterworfen.

I. 0,1184 Grm. Substanz hinterliessen bei 110° 0,1017 Grm. Trockensubstanz und diese nach dem Glühen 0,0384 Grm. Zinkoxyd.

II. 0,2935 Grm. nahmen bei 110° um 0,0420 Grm. ab. Das restirende trockne Salz von 0,2515 Grm. Gewicht lieferte bei der Verbrennung 0,0630 Grm. H_2O und 0,2064 Grm. CO_2 . Die Masse war während der Verbrennung unter Schmelzung aus dem Schiffchen gestiegen, so dass das rückständige Zinkoxyd nicht gewogen werden konnte.

III. 0,0950 bei 110° getrocknetes Salz gaben 0,0223 Grm. Wasser, 0,0783 Grm. CO_2 und 0,0360 Grm. ZnO .

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_4H_6ZnO_6 + 2H_2O$,

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
$C_4 = 48$	22,33		—	22,38	22,48
$H_6 = 6$	2,79		—	2,78	2,61
$Zn = 65$	30,23		30,30	—	30,41
$O_6 = 96$	44,65		—	—	—
$C_4H_6ZnO_6 =$	215	85,66	85,90	85,69	
$2H_2O =$	36	14,34	14,10	14,31	

Es war dieses Salz mithin Zinkglycolat.

Die über 130° siedenden Produkte der Einwirkung von PCl_5 auf Bichloräther zeigten mit Wasser kaum bemerkbare Reaction, waren also von Chlorverbindungen des Phosphors nahezu frei. Weitaus die grössere Menge destillirte zwischen 140° und 150° und bestand daher augenscheinlich vorwiegend aus unverändertem Bichloräther, was sich übrigens durch zwei besondere Chlorbestimmungen bestätigte:

I. 0,3406 Grm. gaben 0,6683 Grm. Chlorsilber und
 II. 0,362 Grm. gaben 0,7223 Grm. Chlorsilber. Hieraus berechnet sich für die I. 48,54 % Chlor und für die II. 48,98 %. Bichloräther $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}$, verlangt 49,65 % Chlor.

Die über 150° siedenden Fractionen zersetzten sich bei der Destillation in etwas stärkerem Maasse, als dies bei dem Bichloräther der Fall zu sein pflegt, unter Salzsäure-Entwicklung und Zurücklassung von etwas schwärzlich kohligem Rückstand. Sie enthielten theilweise einen chlorreicheren Körper.

Diese Resultate warfen auf die Constitution des Bichloräthers ein ganz neues Licht.

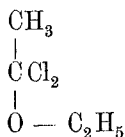
Zunächst zeigt sich, dass das Phosphorpentachlorür sich bei der Reaction theilweise zu Trichlorür reduziert, die beiden abgegebenen Chloratome wirken augenscheinlich Wasserstoffsubstituierend auf einen Theil des Bichloräthers ein. Aehnliche Wirkungen sind schon öfters, so auch von Lieben bei der Reaction zwischen Phosphorpentachlorür und Aethylchloräther ¹⁾ beobachtet worden.

Zu weit grösserem Betrage dagegen findet der Uebergang von Phosphorpentachlorür in Oxychlorür statt, wobei

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm., CXLVI, 218.

die beiden vorher durch Sauerstoff gebundenen Radikale als Chlorüre austreten. Von diesen konnte das Aethylchlorür in grosser Menge isolirt werden. Das andere, resp. die anderen Chlorüre waren zwar nicht rein darstellbar, liessen sich indessen doch durch ihre Umwandlung beim Kochen mit Wasser und Bleioxyd, sowie ihre darauf folgende Oxydation mit Silberoxyd zu Glycolsäure vollkommen charakterisiren. Da aus ihnen zunächst ein in diese Säure übergehender aldehydartiger und chlorhaltiger Körper entstand, muss wenigstens die Hauptmenge aus $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl}_2$ bestanden haben. Möglicherweise war diesem auch noch der durch die Chlorsubstitution entstandene Körper $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CCl}_3$ beigemengt, aus welchem durch Silberoxyd wohl zunächst Monochloressigsäure und dann ebenfalls Glycolsäure entstehen konnte.

Diese Bildung von Glycolsäure aus einem aldehydartigen Körper lässt sich nun absolut nicht mit der Lieben'schen Bichlorätherformel vereinigen. Wäre dieselbe nämlich wirklich



so müsste, wie schon erwähnt, durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid daraus neben Chloräthyl $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CCl}_3 \end{array}$ gebildet

werden, welches Chlorür durch Metalloxyd nur in Essigsäure verwandelt werden könnte. Wäre bei der Reaktion von Phosphorsuperchlorid zu Trichlorid aus diesem Bichlor-

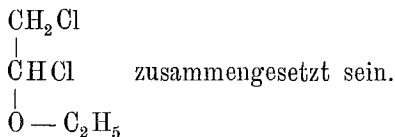
äther der Körper $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{CCl}_2 \\ | \\ \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ entstanden, und dieser wei-

ter in C_2H_5Cl und $\begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CCl_3 \end{array}$ zersetzt worden, so hätte letz-

terer ohne Weiteres allerdings in Glycolsäure übergehen, aber einen aldehydartigen Körper nicht geben können. Ein Glycolsäure liefernder Aldehyd muss 3 Atome Wasserstoff enthalten, welche ja an sich in dem Dichloräthyl schon vorhanden sind und diese Wasserstoffatome müssen an zwei

Kohlenstoffatome $\left(\begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH \end{array} \right)$ vertheilt sein. Der Dichloräther

muss demnach mindestens zum Theil nach der Formel



Möglicherweise enthält er indessen auch noch den

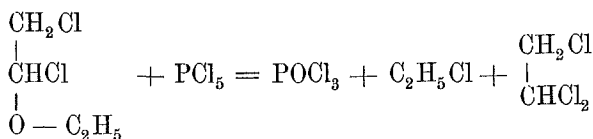
isomeren Körper $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ O - C_2H_5 \end{array}$, welcher sich mit dem obigen

gleichzeitig bei der Chloreinwirkung bilden könnte. In diesem Falle müsste sich Essigsäure in der beim Kochen mit Bleioxyd zurückbleibenden Masse nachweisen lassen.

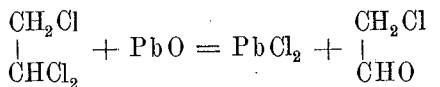
Alle meine in dieser Richtung angestellten Bemühungen waren indessen vollkommen erfolglos. Ich habe die rückständige Bleisalzmasse, welche vorwiegend aus Phosphat und basischem Chlorür bestand, mit Wasser ausgekocht, einen Theil der Lösung mit Schwefelsäure versetzt und destillirt. Im Destillat liess sich keine Spur Essigsäure, sondern nur etwas Glycolsäure nachweisen. Den anderen Theil der Lösung zersetzte ich mit Schwefelwasserstoff, und sättigte das Filtrat mit Calciumcarbonat.

Beim Verdunsten blieb ein Calciumsalz in den für Glycolat charakteristischen sternförmig gruppirten Nadeln zurück, welche beim Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure keine Spur des Essigsäureäthergeruches erkennen liessen. Als ich, in der Meinung es könne die Essigsäure in Form eines ihrer hochbasischen Bleisalze im unlöslichen Theile des Rückstandes vorhanden sein, diesen direkt mit Schwefelsäure destillirte, enthielt das Destillat nur Salzsäure.

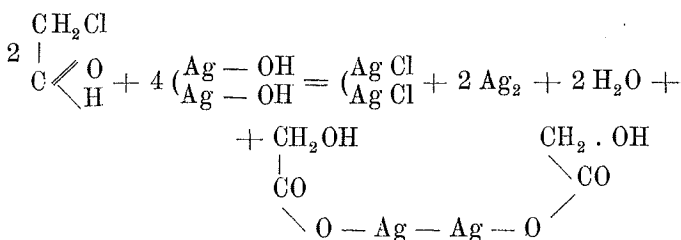
Es tritt daher bei den oben beschriebenen Reaktionen Essigsäure jedenfalls nicht auf, und ein Körper von der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ist im Bichloräther höchst wahrscheinlich überhaupt nicht vorhanden. Die von mir ausgeführten Veränderungen des Bichloräthers lassen sich daher durch folgende Gleichungen ausdrücken. In der Hauptmenge setzt sich das Phosphorpentachlorür zu Phosphoroxytrichlorür um :



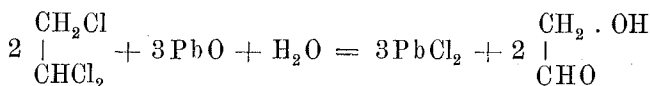
letzterer Körper wird durch Kochen mit Bleioxyd weiter umgewandelt, wobei zunächst Monochloraldehyd gebildet wird :



der später mit Silberoxyd Glycolsäure, Silber und Chlorsilber liefert :

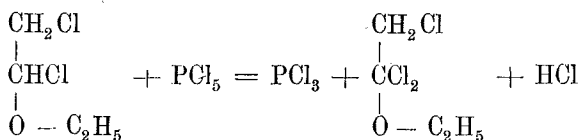


Möglicherweise geht die Einwirkung des Bleioxyds auf die Verbindung $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{CHCl}_2 \end{array}$ auch weiter, so dass sich ein Oxyaldehyd bildet:



welcher durch Silberoxyd ohne Abscheidung von Chlorsilber direkt in Glycolsäure übergeführt wird.

Neben diesen Hauptreaktionen verlaufen Chlorsubstitutionen, die entweder nur den Dichloräther betreffen, z. B.



aus dessen Produkt theilweise durch PCl_5 dann neben

Chloräthyl Tetrachloräthan $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{CCl}_3 \end{array}$ gebildet werden kann,

welches seinerseits von Bleioxyd direkt in Bleiglycolat ver-

wandelt würde, oder welche auch theilweise das Chlorür $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{CHCl}_2 \end{array}$

in den gleichen Körper $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{CCl}_3 \end{array}$ umwandeln. Dabei könnte

gleichzeitig auch die Chlorsubstitution an verschiedenen Orten stattfinden und auf dem einen oder anderen Wege CHCl_2 gebildet werden, jedenfalls indessen — wenn überhaupt — nur in sehr geringem Betrage.

Um die Complicationen, welche die chlorsubstituierende Wirkung des Phosphorpentachlorürs bewirkt, auszuschliessen, habe ich die Zersetzungen des Bichloräthers mit Wasser und Alkali vorgenommen, welche die aldehydartigen Körper in reinerer Form liefern mussten.

II. Zersetzung des Bichloräthers durch Wasser.

Lieben ¹⁾ gibt an, dass der Bichloräther durch Wasser leicht in Alkohol und einen aldehydartigen Körper von hohem Siedepunkte zersetzt werde. Nach meinen Beobachtungen gelingt indessen diese Zersetzung nur dann vollständig, wenn die Wassermenge sehr gross gewählt wird (auf 1 Vol. Bichloräther mindestens 7—8 Vol. Wasser) und die Erwärmung ziemlich lange andauert. Die Temperatur muss dabei über 100° gehalten werden, da unterhalb derselben die Einwirkung nur äusserst langsam verläuft, und hierdurch wird das Operiren in zugeschmolzenen Glasröhren nothwendig. Am günstigsten wirken Temperaturen zwischen 115° und 120° , höher zu gehen ist nicht rathsam, da schon bei 125° bis 130° vollkommene Zersetzung unter Abscheidung eines braunen theerartigen Körpers und Bildung von Gasen erfolgt. Werden die an-

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. CXLVI, 180.

gegebenen Verhältnisse eingehalten, so verwandelt sich die Beschickung der Röhren in einigen Stunden in eine vollkommen homogene, farblose Flüssigkeit, die Röhren öffnen sich nach dem Erkalten ohne Druck. Der Inhalt riecht höchst intensiv aldehydartig und stechend und enthält freie Salzsäure.

Um die letztere zu entfernen, wurde mit Bleioxyd neutralisirt und darauf so lange destillirt, bis die anfangs sich trübenden und ein Oel abscheidenden Destillate vollkommen klar geworden waren. In grösseren Wassermengen lösen sich die öligen Tropfen theilweise wieder auf. Aus ihnen oder den wässrigen Flüssigkeiten den Monochloraldehyd, dessen Entstehung in erster Linie zu erwarten war, in reinem Zustande zu gewinnen gelang mir allerdings nicht. Die Oele sieden bei viel zu hoher Temperatur, als dass sie einfach nur Monochloraldehyd sein könnten — ihre Menge ist immerhin gering, da die entstandenen Aldehyde jedenfalls zum grössten Theile in der wässrigen Flüssigkeit enthalten sind. Diese letztere wirkt stark reduzierend auf Silberoxyd und beginnt bei der Destillation unter 80° zu sieden. Die ersten Fractionen enthalten vorwiegend den auch von Lieben bereits in dieser Reaktion nachgewiesenen Alkohol, welcher anfangs noch stark aldehydartig riecht und mit grün gesäumter Flamme brennt, durch öftere Rectification über gebrannten Kalk aber vollkommen rein — mit allen Eigenschaften des absoluten Alkohols gewonnen werden kann. Zum Ueberfluss habe ich ihn durch destillirte Jodwasserstoffsäure¹⁾ in Jodäthyl übergeführt, welches bei 72° vollkommen überging.

¹⁾ Nicht rauchende, um nicht etwa durch Reduktion Aldehydkörper in Alkohol überzuführen.

Eine grössere Menge der wässrigen Destillate wurde mit einem Ueberschusse von Silberoxyd am Rückflusskühler gekocht, bis der Aldehydgeruch vollkommen verschwunden war. Der zum Theil als Spiegel abgeschiedene Silberniederschlag wurde nach völligem Auswaschen in Salpetersäure gelöst und ergab dabei einen beträchtlichen Rückstand von Chlorsilber, so dass neben der Oxydation eine Substitution von Chlor durch Sauerstoff stattgefunden haben musste. In dem Filtrate vom Silberschlage war nur Silberglycolat vorhanden. Dasselbe wurde durch völliges Verdunsten eines Theiles der Flüssigkeit im dunklen Vacuum über Schwefelsäure direkt rein erhalten.

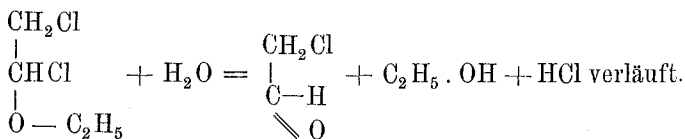
0,1735 Grm. hinterliessen beim Glühen an der Luft 0,1025 Grm. Silber, oder 59,08 %, während das Silberglycolat 59,02 % verlangt.

Die grössere Menge der Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff entsilbert und darauf mit Zinkcarbonat in Zinksalz umgewandelt und als solches durch Krystallisation gewonnen. Es besass alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des Zinkglycolates wie folgende Zahlen beweisen.

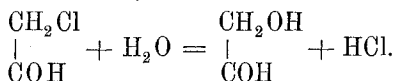
0,1947 Grm. Substanz wurden bei 110° getrocknet und verloren 0,0277 Grm. Wasser. Der Rest von 0,1670 Grm. gab bei der Verbrennung 0,0445 Grm. H₂O neben 0,1377 Grm. CO₂ und 0,0624 Grm. ZnO.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₄	22,33	22,49
H ₆	2,79	2,90
Zn	30,23	29,98
O ₆	44,65	44,63
<hr/>		
C ₄ H ₆ ZnO ₆	85,66	85,77
2 H ₂ O	14,34	14,23

Es ist demnach ganz unzweifelhaft, dass durch die Zersetzung des Bichloräthers durch Wasser, neben Aethylalkohol Chloraldehyd gebildet wird, der Vorgang also wenigstens in grossem Betrage nach der Gleichung



Es stieg nun die Frage auf, ob nicht neben dem Monochloraldehyd, den wir zuerst durch Glinsky kennen gelernt haben, in Folge weiter gehender Wassereinwirkung auch der bisher noch nicht bekannt gewordene Oxyaldehyd entstanden sein möchte:

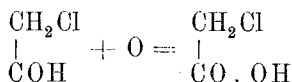


Die Antwort musste sich durch Oxydation der Flüssigkeiten bei Abwesenheit basischer Verbindungen, d. h. durch Sauerstoffabsorption aus der Luft, entscheiden lassen. Glinsky ¹⁾ gibt an, dass der Monochloraldehyd beim Stehen an der Luft in Monochloressigsäure übergeht. War in meinen Flüssigkeiten neben ihm noch Oxyaldehyd vorhanden, so musste bei längerem Stehen an der Luft ein Gemisch von Monochloressigsäure und Glycolsäure resultiren.

Einen Theil der wässrigen Flüssigkeiten liess ich zuerst wochenlang an der Luft, später bis zur völligen Verdunstung im Exsiccator stehen. Es fanden sich in dem Schälchen zweierlei Arten etwas gelblich gefärbter Krystalle vor: lange Nadeln und drusige Warzen, welche

¹⁾ Zeitschrift für Chemie, 1868, XI. 617.

beide an feuchter Luft höchst zerfliesslich waren. Sie wurden mechanisch getrennt und jede für sich in wenig Wasser gelöst, die Lösung der Nadeln wurde mit Natron genau neutralisirt und lieferte hierauf beim Zusatz von Silbernitrat ein krystallinisches, schwerlösliches Silbersalz, welches beim Erhitzen schwach verpuffte und dabei einen Rückstand von Chlorsilber mit etwas metallischem Silber hinterliess. Durch Zersetzen mit Salzsäure wurde daraus 53,33 % Silber gewonnen, während das Silbermonochloracetat 53,64 % Metall enthalten soll. Die nadelförmigen Krystalle waren daher Monochloressigsäure, direkt aus Monochloraldehyd entstanden:



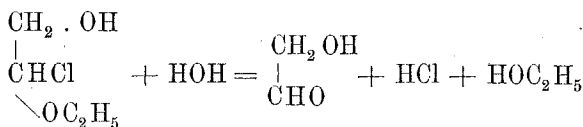
Die warzigen Krystalldrusen erwiesen sich als Glycolsäure. Sie wurden in Wasser gelöst, durch Kochen mit Zinkcarbonat in das Zinksalz verwandelt und dieses durch Krystallisation gereinigt.

0,1947 Grm. desselben verloren, bei 110° getrocknet, 0,0277 Grm. Wasser = 14,23 %, Zinkglycolat verlangt 14,34 %.

Die rückständigen 0,1670 Grm. Trockensubstanz verbrannten zu 0,0445 Grm. H₂O, 0,1377 Grm. CO₂ und 0,0624 Grm. ZnO. Diese Zahlen entsprechen 2,90% Wasserstoff 22,49 % Kohlenstoff und 29,98 % Zink, während sich für trockenes Zinkglycolat bezüglich 2,79, 22,33 und 30,23 % berechnet.

Die wässrigen Zersetzungsprodukte des Bichloräthers enthalten daher unzweifelhaft neben Monochloraldehyd auch den Aldehyd der Glycolsäure, den Oxyaldehyd; sei es dass derselbe, wie oben angenommen, aus Chloraldehyd entstan-

den oder das Wasser-Umsetzungsprodukt eines vorher gebildeten Oxychloräthers ist:



Was endlich die ölförmigen, in reinem Wasser schwer löslichen Körper anbetrifft, welche sich beim Destilliren der sauren wässrigen Zersetzungsflüssigkeit über Bleioxyd bilden, so war ihre Menge allzu gering, um sie vollkommen von einander zu trennen, da ihrer jedenfalls mehrere zusammen vorhanden waren. Bei der fractionirten Destillation begannen sie bereits unter 100° zu sieden, das Thermometer stieg indessen sehr bald höher. Erst über 150° war alles übergegangen. Es war sehr auffallend, dass die bei niedrigeren Temperaturen übergehenden Fraktionen beim Wiederdestilliren mit ihren Siedepunkten stets beträchtlich hinaufrückten, so dass das ganze Verhalten den Eindruck machte, als ob aus leicht siedenden Substanzen durch wiederholte Destillation hoch siedende Körper allmählig gebildet würden. Ich komme auf diese Produkte später wieder zurück, will aber hier schon die Resultate von Chlorbestimmungen angeben, welche ich an ihnen ausgeführt habe. Aus einem Theile der unter 100° siedenden Antheile wurde durch Ausschütteln mit Aether und Verdunsten eine Flüssigkeit gewonnen, welche bei $93\text{--}95^\circ$ grösstentheils überging, aber bei wiederholten Destillationen, stets neben Wasser einen höher siedenden Körper lieferte. Die bei $93\text{--}95^\circ$ siedende Flüssigkeit wurde in einem Fläschchen durch Einhängen von Chlorcalciumstücken in die Atmosphäre getrocknet und dann einer Chlorbestimmung unterworfen.

0,3737 Grm. geben, in zugeschmolzenem Glasrohr mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat oxydirt, 0,4309 Grm. Chlorsilber = 28,52 % Chlor, d. h. die der Formel eines Hydroxychloräthers $C_2H_3Cl(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$ entsprechende Zahl (28,51 %).

Die geringe Menge höher siedenden Oele (über 130°) wurde ebenso auf ihren Chlorgehalt untersucht.

0,470 Grm. lieferten 0,5442 Grm. Chlorsilber = 28,65 % Chlor.

Es geht daraus hervor, dass ausser Chloraldehyd noch andere chlorhaltige Körper unter den Zersetzungsprodukten vorhanden sein müssen. Während nämlich ersterer 45,22 % Chlor verlangt und Bichloräther 49,65 % enthält, kommen die Chlorgehalte beider Substanzen sehr nahe dem für einen Hydroxychloräther berechneten ($C_2H_3Cl(OH) \cdot O \cdot C_2H_5 = 28,51 \%$).

Da von diesen Körpern bei der Wasserzersetzung nur sehr geringe Mengen gebildet worden waren, versuchte ich sie durch Behandeln des Bichloräthers mit concentrirter Alkalilösung darzustellen, durch welche an die Stelle des Chlors wohl Hydroxyl gesetzt werden konnte, ohne dass die Spaltung durch Wasser eine sehr grosse Ausdehnung zu gewinnen vermochte. Die unternommenen Versuche waren in der That vom besten Erfolge begleitet.

III. Zersetzung des Bichloräthers durch Alkali.

Setzt man zu Bichloräther, welcher sich in einem, mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindet, allmählig eine höchst concentrirte Auflösung von Alkali, so tritt heftige Reaktion ein, welche sich bei jedesmaligem Alkali-

zusätze wiederholt, bis die Menge des letztern ein Molekül beträgt. Ein Alkaliüberschuss wirkt alsdann nicht mehr bemerkbar ein, nur wird die bisher gelbgefärbte Flüssigkeit tief braun. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wurde die ölige Flüssigkeit von reichlich in festem Zustande abgeschiedenen Salzen getrennt und für sich der Destillation unterworfen. Das Sieden begann etwa bei 80° und das Thermometer stieg schnell, bis bei 170° , eine kleine Menge brauner Schmierer ausgenommen, alles übergegangen war.

Die ersten Antheile des Destillates besitzen den starken, stechend aldehydartigen Geruch der Wasserzersetzungserzeugnisse und enthalten etwas Alkohol, welcher durch wiederholte Rektifikation der unter 85° übergegangenen Antheile mit gebranntem Kalk und Ueberführung des Destillates in Jodäthyl nachgewiesen wurde. Seine Menge ist immerhin im Vergleiche zu der Quantität des angewandten Bichloräthers eine ausserordentlich geringe.

Auch die Fraktionen $85-95^{\circ}$ enthalten noch viel Alkohol, gehen aber in Folge von Wassergehalt trüb über. Werden sie mit etwas mehr Wasser versetzt, so scheidet sich ein stechend aldehydartig riechendes Oel ab, das mit grün gesäunter Flamme brennt. Ich suchte dasselbe, da sein Chlorgehalt keiner bestimmten Formel genau entspricht ($19-20\%$) durch Fraktionirung zu reinigen, machte dabei indessen die Erfahrung, dass obgleich das Sieden anfangs bei etwa 90° beginnt, die Siedepunkte beständig steigen; bei wiederholter Destillation der niedrigsten Fraktionen zeigt sich dieselbe Erscheinung, so dass endlich die ganze Masse, ausser etwas Wasser, erst oberhalb 150° übergeht.

Die höheren ursprünglichen Fraktionen bilden zwei

Schichten — von denen die obere aus Wasser besteht. Die untere ölige Flüssigkeit wurde von diesem getrennt und für sich der Destillation unterworfen. Sie geht vollkommen zwischen 150° und 170° über.

Durch oft wiederholte Fraktionirung lässt sie sich in zwei verschiedene Körper scheiden, von denen der eine zwischen 151° — 155° destillirt, der andere bei 163° — 165° übergeht. Beide Produkte wurden der Analyse unterworfen. Die Chlorbestimmung wurde durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat in zugeschmolzenem Rohre, die Verbrennung mit vorgelegtem Silberschwamm vorgenommen.

Fraktion 151 — 155° :

I)	0,4633	Grm. Substanz	gaben	0,5291	Grm. Chlorsilber.
II)	0,5122	»	»	0,5873	»
III)	0,3304	»	»	0,1999	H ₂ O und 0,4617 Grm. CO ₂ .
IV)	0,2201	»	»	0,1463	H ₂ O und 0,3122 Grm. CO ₂ .

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_4H_9ClO_2$:

Theorie.			Versuch.				
			I.	II.	III.	IV.	Mittel.
C ₄	48	38,55	—	—	38,39	38,68	38,53
H ₉	9	7,22	—	—	6,72	7,39	7,05
Cl	35,5	28,51	28,25	28,37	—	—	28,31
O ₂	32	25,70	—	—	—	—	26,11
	<u>124,5</u>	<u>100,00</u>					<u>100,00</u>

Es liegt hier demnach ein Hydroxylchloräther $C_2H_3(OH)Cl \cdot O \cdot C_2H_5$ vor.

verändern. Gegen Silberoxyd verhalten sie sich wie Aldehyde. Auf diese Eigenschaft komme ich später zurück.

Der Versuch der Dampfdichtebestimmung nach den bisherigen Methoden scheiterte daran, dass die Dämpfe bei circa 20° über den Siedepunkt sich stärker zersetzten, so dass eine tief braune Flüssigkeit in dem kleinen Ballons zurückbleibt. Die Dampfdichtebestimmung des Hydroxychloräthers fiel deshalb etwas höher aus (5,6) als sie der Theorie nach sein sollte (4,3). Ich werde die Bestimmung sobald als möglich nach der Hofmann'schen Methode wiederholen.

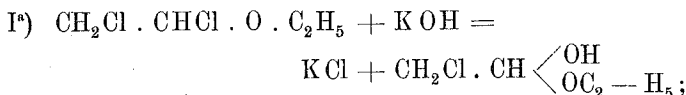
Es blieb mir zuletzt noch die Frage endgültig zu lösen, ob nicht doch unter gewissen Umständen Bichloräther, wie Lieben angibt, in Essigsäure übergehen kann. Die Salzlückstände der Zersetzung mit Alkali müssten wenigstens etwas derselben enthalten und waren daher zur Entscheidung der Frage ein passendes Material. Ich löste dieselben in wenig Wasser, neutralisirte mit Kohlensäure und versetzte mit viel absolutem Alkohol. Es schieden sich Chlorkalium und Kaliumcarbonat in grossen Mengen ab. Das Filtrat wurde hierauf im Wasserbade verdampft, mit absolutem Alkohol ausgezogen und die Lösung von Neuem zur Trockne gebracht. Es hinterblieb ein geringer, schwach gelblicher Salzlückstand. Die wässrige Lösung gab mit Eisenchlorid eine tiefer rothe Färbung, welche für Essigsäure sprechen würde, wenn nicht die Ameisensäure die gleiche Reaktion gäbe. Mit etwas concentrirter Schwefelsäure und Alkohol versetzt, brauste die Salzmasse auf und liess einen schwachen ätherischen Geruch wahrnehmen, der indessen ebenso gut an Ameisenäther wie an Essigäther erinnerte. Bei Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung des Salzes bildete sich ein im ersten

Momente weisser krystallinischer Niederschlag, der sich aber schnell schwärzte. Bei schwachem Erhitzen wurde unter Aufschäumen massenhaft Silber reduziert. Das heisse Filtrat schied beim Erkalten keine Spur von Silberacetat ab. Es wurde darauf ein Theil der Salzmasse mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Die saure übergegangene Flüssigkeit roch nach Ameisensäure. Ein Theil mit Quecksilberoxyd geschüttelt und schnell filtrirt, schied alsbald weisse Flitter von Mercurioformiat ab, welche sich bald unter Abscheidung von Quecksilber zersetzten. Der grössere Theil des Destillates wurde mit stark überschüssigem Silberoxyd gekocht, heiss filtrirt. Beim Erkalten schied sich keine Spur von Silberacetat ab, und beim Verdunsten der Flüssigkeit hinterblieb nichts. Es war somit Essigsäure überhaupt nicht vorhanden gewesen.

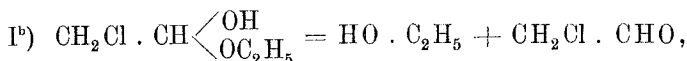
Ich habe diese Versuche mehrmals wiederholt, einmal auch Bichloräther mit mehr als vier Moleculen concentrirter Kalilauge gekocht, nie aber auch nur eine Spur von Essigsäure nachweisen können, dagegen immer etwas Ameisensäure. Da ich für diese Versuche im Ganzen mehr als 600 Grm. Bichloräther verwendete, so darf aus den Ergebnissen wohl mit Sicherheit geschlossen werden, dass Essigsäure unter diesen Umständen überhaupt nicht entsteht.

Eine Vorstellung über den Verlauf des chemischen Prozesses bei der Einwirkung von Alkali auf den Bichloräther, lässt sich nach folgenden Gleichungen machen, die mit den erwähnten analytisch nachgewiesenen Zersetzungsprodukten in keinem Widerspruche zu stehen scheinen.

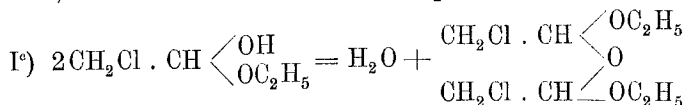
Ein grosser Theil des Bichloräthers wird ohne Zweifel in erster Linie in Chlorkalium und in Chloraldehydalkoholat umgewandelt



Letzteres wird theilweise zersetzt und dabei Alkohol und Chloraldehyd gebildet:

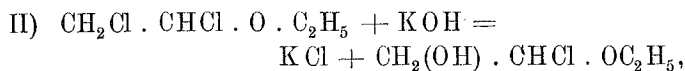


der durch Alkali unter theilweisem Uebergang in Glycolat verharzt. Der grösste Theil des Chloraldehydalkoholates oder Alpha-Hydroxychloräthers dagegen liefert, sobald Lösungen der Alkalien in wenig Wasser zur Einwirkung kommen, Wasser und das Condensationsprodukt:



Nur eine kleine Quantität entgeht dieser Zersetzung und ist in den unter 100° übergehenden Destillaten vorhanden, erleidet aber die gleiche Umwandlung, wenn sie nach dem Trocknen öfters rectificirt wird, vollständig.

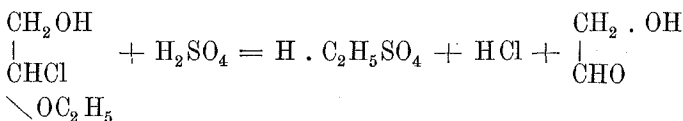
Neben diesen Umsetzungen, in welcher Alpha-Hydroxychloräther als erstes Produkt entsteht, läuft aber eine zweite Zersetzung her, welche ein diesem isomeres Produkt, den bei circa 153° siedenden Beta-Hydroxychloräther liefert.



welcher einer hydrolitischen Condensation nicht fähig ist.

Obwohl der constante Siedepunkt und die analytischen Resultate die Bildung dieses Beta-Hydroxychloräthers neben den erwähnten Produkten unzweifelhaft machten, schien es doch nothwendig, ihn näher zu untersuchen, einerseits

wegen Feststellung der angegebenen Formel, andererseits um aus ihm den interessanten Oxyaldehyd zu gewinnen. — Es liess sich voraussetzen, dass er durch concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure Oxyaldehyd liefere:



Auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure erwärmt sich der Beta-Hydroxychloräther unter massenhafter Salzsäuregas-Entwicklung und Bildung von Aethylschwefelsäure und Oxyaldehyd. Um diesen letzteren von den anderen Einwirkungsprodukten zu trennen, wurde die gebräunte Reaktionsmasse mit Aether mehrmals geschüttelt, die ätherische Lösung mit Soda neutralisirt, filtrirt und auf dem Wasserbade der Aether abgedampft. Der etwas gelblich gefärbte syrupartige Rückstand besass den reizenden Aldehydgeruch im höchsten Grade.

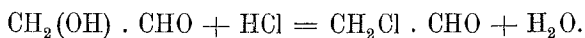
Ein Theil desselben, monatelang unter dem Exiccator, bei öfterem Luftzutritt gehalten, lieferte einen sauren Syrup (Glycolsäure) und keine Spur von Nadeln der Monochloressigsäure, wie sie der Chloraldehyd unter denselben Umständen gibt.

Der Rest des Aldehyds mit Wasser und Silberoxyd auf dem Wasserbade erwärmt lieferte einen glänzenden Silberspiegel. Nach der vollständigen Oxydation zeigte sich bei der Untersuchung eines kleinen Theiles des reducirten Silbers, dass neben diesem auch etwas Chlorsilber gebildet worden war. Das Verhältniss des reducirten Silbers zu dem Chlorsilber musste nun quantitativ bestimmt werden, und zwar geschah dies auf folgende Weise.

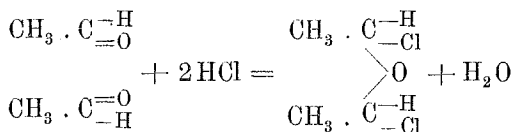
Nachdem der Niederschlag von Silber und Chlorsilber auf einen, vorher mit Salpetersäure und Schwefelsäure gewaschenen, bei 110° getrockneten und gewogenen Filter gebracht war, wurde zur Entfernung von Silberoxyd so lange mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, bis das Waschwasser mit Chlorwasserstoffsäure keine Silberreaktion mehr gab. Darauf wurde der silberoxydfreie Niederschlag bei 110° getrocknet und gewogen. Es wurde 3,9759 Grm. erhalten. Von dieser Menge wurde 3,6167 Grm. in einem Kölbchen mit Salpetersäure so lange gekocht bis alles Silber gelöst war und der Rest (AgCl) auf einen gewogenen Filter gebracht und bei 110° getrocknet. Dieser gab bei der Wägung 1,0121 Grm. AgCl .

Es waren also 1,0121 Grm. Ag_2Cl_2 2,6046 Grm. reducirtes Silber vorhanden, während aus Chloraldehyd auf diese Menge von Metall 1,7304 Grm. Chlorsilber hätte abgeschieden werden sollen. Es scheint mir daraus der Schluss gerechtfertigt, dass hier wenigstens zum grossen Theile Oxyaldehyd vorlag.

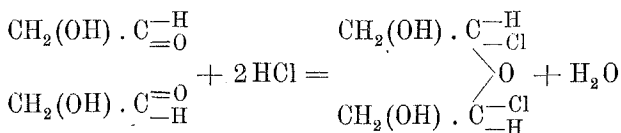
Die gefundene Chlormenge könnte möglicherweise durch theilweise Umwandlung des Oxyaldehyds in Chloraldehyd bei Gegenwart von Chlorwasserstoffgas, das durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bei der Reaction in reichlicher Menge gebildet wurde, erklärt werden



Da bei der freiwilligen Oxydation indessen Monochlor-essigsäure nicht gebildet wird, so findet wahrscheinlich zwischen dem Oxyaldehyd und Chlorwasserstoff eine ähnliche Reaction wie bei dem gewöhnlichen Acetaldehyd statt. Während letzterer Aethylidenoxychlorür nach der Gleichung



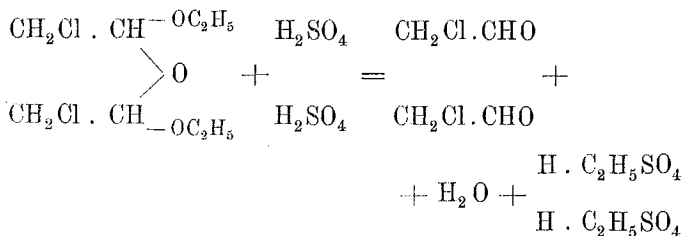
gibt, so würde Oxyaldehyd theilweise in das analoge Oxyäthylidenoxychlorür übergeführt werden können,



welches mit Wasser und Sauerstoff direkt Glycolsäure neben Salzsäure liefern würde. Die Glycolsäure wurde in ihren Baryt- und Zink-Salzen als solche erkannt.

Die freie Schwefelsäure enthaltende, in Aether unlösliche ursprüngliche Flüssigkeit gab nach dem Behandeln mit überschüssigem Bariumcarbonat und Abfiltriren des Bariumsulfates, beim Verdunsten grosse glänzende Krystalle von Bariumäthylsulfat.

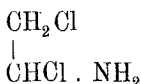
Das Condensationsprodukt $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_3$ gibt bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure so gut wie gar kein Salzsäuregas, dagegen bildet sich Chloraldehyd, Wasser und Aethylschwefelsäure.



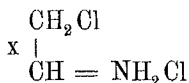
Den Chloraldehyd durch Fraktionirung zu reinigen und so ihn näher untersuchen gelang allerdings nicht, weil er

sich unter Chlorwasserstoffgasentwicklung zersetzt, doch andere Versuche machten seine Entstehung unzweifelhaft. — Mit Silberoxyd geht derselbe in Glycolsäure über, unter Abscheidung von sehr viel Chlorsilber und reducirtem Silber. Bei langem Stehen der Lösung an der Luft über Schwefelsäure zeigen sich die nadelförmigen Krystalle von Monochloressigsäure. Mit saurem schwefligsaurem Natron gibt eine krystallinische Verbindung, und Ammoniakgas in eine ätherische Lösung des Chloraldehyds eingeleitet erzeugt eine chlorhaltige Verbindung, die sich beim Verdunsten des Aethers in grossen, langen, perlmutterglänzenden, rechtwinkligen Tafeln ausscheidet. Diese sind in Aether ungemein leicht löslich, schmelzen erst bei 136° und erstarren wieder zu einer krystallinischen Masse. Nach zwei Chlorbestimmungen enthalten sie im Mittel 61 Proc. Chlor. Wegen Mangel an Substanz konnte leider keine Stickstoffbestimmung gemacht werden, doch liefern die Krystalle beim Erhitzen mit Natronkalk Ammoniak in reichlicher Menge.

Nach der Chlorbestimmung würde dieser Körper möglicherweise als



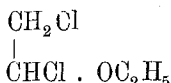
oder



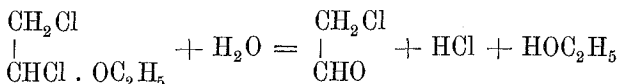
angesehen werden können. Seine Constitution bleibt vor-
derhand allerdings unaufgeklärt.

Allgemeine Zusammenstellung der Resultate.

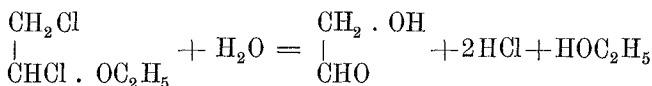
Durch die Ergebnisse meiner Untersuchung wird für den Bichloräther, unter völliger Beseitigung der bisher noch möglichen Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, die Struktur



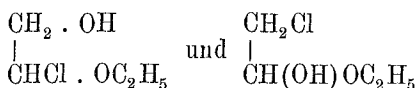
unzweifelhaft festgestellt. Die Bildung von Chloraldehyd und Oxyaldehyd neben Salzsäure und Alkohol beim Erhitzen mit Wasser direkt



und

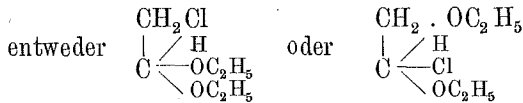


wie auch aus den Produkten der Einwirkung von Phosphorpentachlorür auf Bichloräther, die absolute Nichtbildung von Essigsäure selbst bei Einwirkung alkalischer Hydrate, die Entstehung zweier isomerer Oxychloräther

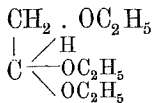


von welchen der erstere nur in Glycolsäure, der letztere auch in seinem Condensationsprodukte in Chloressigsäure übergeführt werden kann, liefern dafür sichere Beweise.

Es gelingt danach nunmehr auch, für die von Lieben dargestellten Umsetzungsprodukte des Bichloräthers meist feste Formeln abzuleiten. Der Lieben'sche Aethoxychloräther bleibt allerdings noch zweifelhaft.

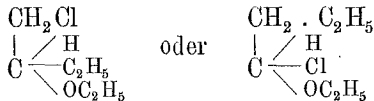


Dem Biäthyläther aber muss die Formel

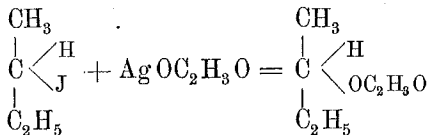
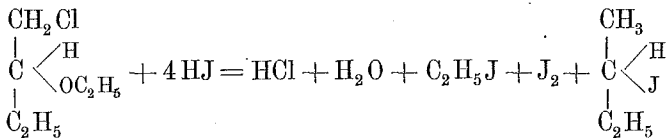


ertheilt werden.

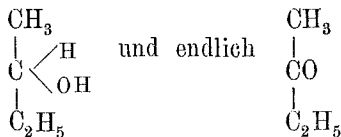
Das erste Einwirkungsprodukt von Zinkäthyl könnte entweder



sein. Für die erste Formel spricht unbedingt seine Ueberführbarkeit in das Jodür eines Buthylalkohol's, der sich nicht zu Säure, sondern zu Keton oxydiren lässt:



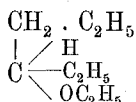
woraus



dargestellt wurde.

Der Siedepunkt dieses secundären Buthylalkohols (99°) stimmt mit dem des Buthylenhydrates (98°), so auch der seines Jodüres (119–120° Lieben) mit dem des Buthylenhydrojodüres (117–118°) sehr überein.

Dem zweiten Einwirkungsprodukte des Zinkäthyls kommt die Formel



zu. Der daraus von Lieben erhaltene Hexylalkohol ist demnach

