ihm angegebenen Eigenschaften der Säure lassen sich gut auf Fumarsäure beziehen.

Da diese Arbeiten in allen den Richtungen, welche in dieser und den vorhergehenden Abhandlungen angebahnt sind, fortgesetzt werden, so begnügen wir uns einstweilen, zu den schon gezogenen Schlüssen noch den vollständig berechtigten hinzuzufügen, daß die β -Chlorpropionsäure und der β -Chlorpropionsäureäther von Wichelhaus nicht existiren.

Odessa, Universitätslaboratorium, den 5. October 1874.

Ueber die Darstellung von Aethylchlorür und seinen Homologen; von *Charles E. Groves* *).

Zur Darstellung von Aethylchlorür werden hauptsächlich zwei Methoden angewendet :

1) Alkohol wird mit trockenem salzsaurem Gas gesättigt, einige Zeit stehen gelassen und dann aus dem Wasserbad destillirt;

2) Destillation einer Mischung von Alkohol, Schwefelsäure und Kochsalz.

Für die Bereitung größerer Mengen sind beide Verfahren wenig brauchbar; bei dem ersteren wird nur ein verhältnißmäßig kleiner Theil des Alkohols, etwa 15 pC., in Chlorür verwandelt, während Ströme von Salzsäure entweichen; das zweite hat neben dieser geringen Ausbeute noch den weiteren

*) Uebersetzung eines vom Verfasser eingesendeten Separatabdruckes aus Chem. Soc. Journ., Juli 1874.

Mifsstand, dafs dem Chlorür, wie schon Boullay beobachtete, leicht Aethyloxyd beigemischt ist.

Die Wechselwirkung zwischen Chlorwasserstoff und Alkohol findet erst bei etwas erhöhter Temperatur statt; erhitzt man daher eine Lösung von Chlorwasserstoff in Alkohol, so ist der erste Effect lediglich der, dafs ein sehr beträchtlicher Theil des gelösten Gases ausgetrieben wird ohne zur Bildung von Aethylchlorür beigetragen zu haben; diese beginnt erst wenn die Temperatur etwas gestiegen ist. Um den nutzlosen Ueberschufs von Salzsäuregas zu vermeiden, versuchte ich Chlorwasserstoff auf *siedenden* Alkohol einwirken zu lassen. Das Gas wurde in einem Kolben, der mit Rückflusskühler verbunden war, durch ein bis nahe zum Boden des Kolbens reichendes Rohr in den siedenden Alkohol eingeleitet. An das obere Ende des Kühlers schlofs sich eine Waschflasche mit Wasser, um die Salzsäure zurückzuhalten. In dieser Weise wird zwar ein gröfserer Theil des Alkohols in Chlorür verwandelt als nach dem gewöhnlichen Verfahren, immerhin aber geht noch viel Salzsäure durch, ohne zu wirken, und nach einiger Zeit, sobald der Alkohol etwas verdünnt geworden ist, hört ihre Einwirkung fast ganz auf.

Ich versuchte sodann die Wirkung des Chlorwasserstoffs durch Zusatz wasserentziehender Mittel zu erleichtern und zu vervollständigen. Schwefelsäure erwies sich hierzu nicht geeignet. Wurde so viel Schwefelsäure zugesetzt, dafs der Siedepunkt der Mischung auf 140 bis 150° stieg, so mischte sich dem Chlorür viel Aether bei, verminderte ich dagegen die Menge der Schwefelsäure bis die Mischung beim Erhitzen für sich keinen Aether mehr erzeugte, so verhielt sie sich gegen Chlorwasserstoff kaum anders als Alkohol allein.

Von anderen wasserentziehenden Mitteln war natürlich das nächstliegende Chlorcalcium. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine kochende alkoholische Lösung von Chlor-

calcium liefs sich jedoch kaum ein Unterschied gegen reinen Alkohol bemerken; es wird zwar reichlich Aethylchlorür gebildet, doch geht auch viel Chlorwasserstoff unverändert durch. Ein ganz unerwartet günstiges Ergebnifs wurde dagegen mittelst Chlorzink erzielt.

Geschmolzenes Chlorzink wurde in dem $1\frac{1}{2}$ bis 2fachen Gewicht 95 procentigen Alkohols gelöst; die Lösung erfolgt unter lebhafter Wärmeentwicklung; eine weifse Verbindung, wahrscheinlich ein Oxychlorid, bleibt ungelöst in der Flüssigkeit suspendirt. Diese Mischung wurde in dem oben beschriebenen Apparat kochend mit Chlorwasserstoffgas behandelt: zuerst löst sich das suspendirte Oxychlorid; auch nach dessen gänzlicher Auflösung wird das Gas noch eine Zeit lang vollständig absorbirt. Jetzt bemerkt man einzelne Gasblasen in der Waschflasche am oberen Ende des Kühlers; einige Sekunden weiter und ein Strom von Aethylchlorür entweicht durch das Wasser der Waschflasche eben so rasch wie das Chlorwasserstoffgas auf der andern Seite in den Kolben eintritt; die Umwandlung des Chlorwasserstoffs in Aethylchlorür ist in der That so vollständig, dafs ein mit Ammoniak benetzter Stab selbst bei sehr lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung in dem austretenden Gasstrom keinen bemerklichen Nebel hervorruft. Diefs ging so fort bis fast der ganze Alkohol in Chlorür übergeführt war; wenn zuletzt das Chlorwasserstoffgas unabsorbirt aus dem Kolben zu entweichen anfängt, so hört nach wenigen Minuten die Bildung von Aethylchlorür ganz auf und das Gas wird von dem Wasser der Waschflasche vollständig verschluckt. In der rückständigen Chlorzinklösung war kein Alkohol mehr dieser war vollständig in Chlorür übergegangen, bis auf den kleinen Antheil, den der Chlorürdampf mitgerissen hatte. Die Reaction ist so glatt, dafs sie sich ganz den Reactionen zwischen unorganischen Körpern an die Seite stellt und eine ausgezeichnete Methode zur Darstellung

großser Mengen von Aethylchlorür abgibt; in einigen Stunden kann man leicht ein Kilogramm Aethylchlorür in dieser Weise darstellen. Andererseits läßt sie sich auch recht gut als Vorlesungsversuch ausführen.

Ich weiß für diese eigenthümliche Wirkung des Chlorzinks eine befriedigende Erklärung nicht zu geben. Sie kann nicht bloß in einer Entwässerung beruhen, denn eine concentrirte wässerige Lösung von Chlorzink ist fast eben so wirksam wie das wasserfreie Salz, überdies zeigen weder Chlorcalcium noch concentrirte Schwefelsäure eine ähnliche Wirkung. Man könnte sich vorstellen, daß die Verbindung von Alkohol mit Chlorzink, $(C_2H_5O)_2ZnCl_2$, sich in Aethylchlorür, Zinkoxyd und Wasser spalte

dem steht jedoch entgegen, daß die alkoholische Lösung von Chlorzink für sich erhitzt kein Aethylchlorür liefert, und daß eine wässerige Lösung von Chlorzink wirksam ist, obwohl jene Alkoholverbindung durch Wasser zersetzt wird. — Daß die Einwirkung der Salzsäure auf Alkohol durch Bindung des letzteren an Metallchloride specifisch beeinflusst werde, war zwar schon nach den Versuchen mit Chlorcalcium nicht wahrscheinlich; immerhin schien es wünschenswerth, diesen Punkt wo möglich sicher zu stellen. Ich machte daher einen Versuch mit Eisenchlorid. Wasserfreies Eisenchlorid, Fe_2Cl_6 , löst sich in 95procentigem Alkohol unter beträchtlicher Wärmentwicklung. Beim Kochen entwickelt diese Lösung kein Aethylchlorür, aber das Eisenchlorid wird augenscheinlich zersetzt, indem sich ein brauner unlöslicher Körper, wahrscheinlich ein Oxychlorid, ausscheidet. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff löste sich jener allmähig wieder auf, die Lösung wurde klar und gelb und entwickelte Aethylchlorür; zugleich entwich jedoch auch Chlorwasserstoff, so daß das Resultat nicht viel von dem mit Alkohol allein erhaltenen verschieden war.

Als der alkoholischen Eisenchloridlösung nunmehr etwas Chlorzink zugesetzt wurde, hörte das Entweichen von Chlorwasserstoff auf und reines Aethylchlorür ging über, gerade wie bei dem oben beschriebenen Versuch mit Chlorzink.

Das Chlorür wird zweckmäfsig in kalt gehaltenem Weingeist aufgefangen; bei 16° nimmt der Alkohol sein halbes Gewicht Aethylchlorür auf *); diese Lösung läfst sich in gewöhnlichen Flaschen aufbewahren. Durch gelindes Erwärmen wird das Aethylchlorür, wenn man es brauchen will, ausgetrieben. Nach dem Waschen mit concentrirter Schwefelsäure ist es ganz rein, indem die kleinen Mengen höherer Homologen, die aus dem nie fehlenden Fuselöl stammen, durch den Weingeist zurückgehalten werden.

Nach den Lehrbüchern soll das Aethylchlorürgas von concentrirter Schwefelsäure absorbirt werden; diese Angabe stammt, so viel ich weifs, von Kuhlmann, welcher (diese Annalen **33**, 108), nachdem er das Verhalten des Chlorwasserstoffäthers gegen wasserfreie Schwefelsäure besprochen, sagt: „wasserhaltige Schwefelsäure absorbirt den Chlorwasserstoffäther gleichfalls.“ Durch diese Angabe könnte man leicht irre geführt werden: concentrirte Schwefelsäure nimmt bei 13°, also nur 1° über dem Siedepunkt **) des Aethylchlorürs, nur 1,3 pC. ihres Gewichtes oder ihr vierfaches Volum Aethylchlorürgas auf, bei 20° 1,03 pC. oder ihr dreifaches Volum, bei 50° 0,7 pC. Diese Absorption ist mithin so unbedeutend, dafs die concentrirte Schwefelsäure das vortrefflichste Reinigungsmittel für Aethylchlorür abgibt; man läfst das Gas, wie angegeben, durch concentrirte Schwefelsäure streichen und erhält es so aufs leichteste trocken und frei von Alkohol.

*) 100 Thl. 95procentiger Alkohol bei 21° gesättigt hatten 48,3 Thl. Aethylchlorür aufgelöst.

) Nach Linnemann, diese Annalen **180, 214, siedet das Aethylchlorür bei 12,18°.

Nach Reynoso *) liefert eine Mischung von Alkohol und wässriger Salzsäure Aethylchlorür, wenn sie im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt wird; dabei bildet sich jedoch immer etwas Aethyloxyd, dessen Menge bedeutend zunimmt, wenn man bis 240° erhitzt, namentlich wenn wenig Salzsäure zugesetzt wurde. Der Aether entsteht hier durch Wechselwirkung zwischen Chlorür und Alkohol:

Weiter hat Boullay gezeigt, daß eine Lösung von Chlorwasserstoffgas in Alkohol sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt und Aethylchlorür bildet, das durch Wasser abgeschieden werden kann. Vereinigt man die Bedingungen dieser beiden Versuche und erhitzt eine gesättigte Lösung von Chlorwasserstoffgas in Alkohol im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden lang auf 100°, so ist die Einwirkung sehr viel rascher, so daß sich bald eine Schicht von Chlorür über dem Alkohol abscheidet **).

Ich habe eine Reihe von quantitativen Versuchen hierüber ausgeführt. Alkohol und Salzsäure wurden im zugeschmolzenen Rohr bei 100° erhitzt mit und ohne Zusatz von Entwässerungsmitteln. Die folgenden Zahlen sind die Mittel aus gut übereinstimmenden Versuchen.

- a) 105 Theile Alkohol, enthaltend 100 Th. absoluten Alkohol, und 296 Th. Salzsäure, enthaltend 90 Th. trockenen Chlorwasserstoff, gaben nach fünfstündigem Erhitzen 53 Th. Aethylchlorür, sodann noch 16 Th. nach weiteren 4 Stunden Erhitzens, zusammen 68 Th., während sich für 100 Th. Alkohol 140 Chlorür berechnen. Nach diesem Verfahren von Reynoso wurden

*) Ann. chim. phys. [3] 48, 385.

**) Fast alles bei der Untersuchung der „Einwirkung von Aethylchlorür auf Ammoniak“ Chem. Soc. Journ. 18, 331 verwendete Aethylchlorür war in dieser Weise oder durch Einsitzen von Chlorwasserstoff in kochenden Alkohol dargestellt.

also nur 48,5 pC. des Alkohols in Chlorür verwandelt, obwohl ein beträchtlicher Ueberschuß von Salzsäure vorhanden war.

- b. 105 Theile Alkohol enthaltend 100 Th. absoluten Alkohol, 286 Thl. Salzsäure enthaltend 86 Th. HCl, 180 Th. Chlorcalcium. Nach 8 Stunden Ruhitzens waren 101 Th. Aethylchlorür gebildet, in den folgenden 4 Stunden 28 Th. und nach weiteren 4 Stunden noch 3 Th., zusammen 132 Th., es waren also 94,8 pC. des Alkohols in Chlorür verwandelt.
- c. Ebenso, aber 280 Th. Chlorcalcium auf 84 HCl; Alkohol in Chlorür übergeführt 96,1 pC. Bei diesen Versuchen war die Salzsäure im Ueberschuß.
- d. Die gleiche Menge Alkohol gesättigt mit trockenem Chlorwasserstoff 75 Th. während 6 Stunden erhitzt gab 95 Th. Chlorür, nach weiteren 6 Stunden noch 10 Th., zusammen 105 Th.; dies entspricht der Ueberführung von 93 pC. des Chlorwasserstoffs in Chlorür.
- e. Ebenso, unter Zusatz von 80 Th. Chlorcalcium (etwa 1 Mol. Chlorcalcium auf 8 Mol. Alkohol); hier waren 99 pC. Chlorwasserstoff in Chlorür verwandelt. Nach mehrtägigem Erhitzen zeigten sich in der Röhre drei Flüssigkeitsschichten, die oberste Schicht war Aethylchlorür, die unterste im Krystallwasser geschmolzenes Chlorcalcium, die mittlere eine Lösung von Aethylchlorür und Chlorcalcium in Alkohol.

Bei d und e war der Alkohol im Ueberschuß.

- f. eine Mischung aus 100 Th. absolutem Alkohol und 128 Th. Schwefelsäure absorbirte nur 14 Th. Chlorwasserstoffgas; von letzterem gingen beim Erhitzen etwa 75 pC. in Chlorür über. Eine Mischung im Verhältniß von 280 Th. Schwefelsäure auf 100 Th. Alkohol nahm nur 4 Th. Chlorwasserstoff auf. Hiernach scheint das Chlorwasserstoffgas in Mischungen von Alkohol mit viel Schwefelsäure nur wenig löslich zu sein.

Bei allen vorstehenden Versuchen wurde in der Art verfahren, daß man nach dem ersten Erhitzen die Röhren öffnete, das Aethylchlorür entweichen ließ, dann die Röhren wieder zuschmolz und wieder erhitzte.

Darstellung von Methylchlorür.

Leitet man Chlorwasserstoffgas in eine kochende Lösung von 1 Th. Chlorzink in 2 Th. Holzgeist, wozu man zweckmäßig den gleichen Apparat anwendet wie er oben für die

Darstellung von Aethylchlorür beschrieben wurde, so wird das Chlorwasserstoffgas vollständig absorbiert und Methylchlorür entwickelt. Der Methylalkohol wird in dieser Weise vollständig in Methylchlorür übergeführt, während die Verunreinigungen des rohen Holzgeistes in eine schwarze theerige Masse verwandelt werden. Nach dem seither üblichen Verfahren von Dumas und Peligot, Erhitzen von 1 Th. Holzgeist mit 2 Th. Kochsalz und 3 Th. Schwefelsäure, erhält man das Methylchlorür verunreinigt mit Methyläther und schwefliger Säure. Könnte man das Methylchlorür leicht wieder in Alkohol zurückverwandeln, so wäre es wohl das beste Mittel zur Darstellung von reinem Methylalkohol.

Auch Amylalkohol läßt sich durch das gleiche Verfahren in Chlorür überführen; bei dem viel höheren Siedepunkt des Amylchlorürs braucht man den Kochkolben nicht mit einem Rückflusskühler zu verbinden; es genügt eine lange Röhre aufzusetzen. Das überdestillirte Amylchlorür wird durch Waschen mit Wasser von Salzsäure befreit, getrocknet und rectificirt.

Glycerin giebt bei der Behandlung mit Chlorzink und Salzsäure eine dickflüssige Substanz, die in Wasser löslich ist. Phenol und Kresol werden davon nicht angegriffen.

Nachtrag zu der Abhandlung „über die Darstellung von Jodsubstitutionsproducten mit Jod und Quecksilberoxyd“;

von *P. Weselsky* *).

In meiner unter diesem Titel veröffentlichten Abhandlung ist unter den Verbindungen, welche sich nach diesem

*) Diese Annalen 174, 99.