LXII.

Untersuchung über die Chloräther.

Von

Malaguti.*(Ann. de Chim. et de Phys. III. Série, Tom. XVI. Janv. 1846.)*

Auszug.

Die vorliegende, sehr bedeutende Arbeit Malaguti's über die Chloräther behandelt vorzugsweise folgende vier Punkte:

- 1) Das Verhältniss der Constitution des Perchloräthers (C_4Cl_5O Regnault) zu der des Weingeistäthers.
- 2) Das Verhältniss der zusammengesetzten Chloräther zum Perchloräther.
- 3) Das Verhältniss der zusammengesetzten Chloräther zu den Aethern, von welchen sie abgeleitet sind.
- 4) Betrachtungen über die Constitution der zusammengesetzten Aether überhaupt, in Bezug auf die dualistische Theorie.

I. Abschnitt.

Constitution des Perchloräthers Regnault's.

Die Behandlung dieses Gegenstandes knüpft sich an die früher, in d. Journ. Bd. XVIII. S. 27 und Bd. XXII. S. 199 bekannt gemachten Arbeiten des Verfassers und lehrt zunächst die Entstehungsweise des Perchloräthers und die damit verbundenen Erscheinungen kennen. Bekanntlich entsteht dieser Aether, nach Regnault's Versuchen, wenn man wasserfreien Weingeistäther nach einander im zerstreuten und directen Lichte mit trockenem Chlor behandelt. Der Verfasser hatte lange die Meinung gehabt, dass das Sonnenlicht im Sommer die Wirkung des Chlors so weit steigern, dass auch der Sauerstoff des Aethers verdrängt und der Aether in Sesquichlorkohlenstoff umgewandelt würde, und dass man deshalb den Perchloräther nur im Winter darstellen könne, zu welcher Ansicht derselbe durch die Resultate im Sommer und im Winter angestellter Versuche veranlasst wurde.

Allein es ergab sich bei einer genauen und, um diesen Umstand zu erledigen, angestellten Prüfung, dass die Bildung des Perchloräthers oder des Sesquichlorkohlenstoffes keineswegs von

der Jahreszeit abhängig sei; nur gelang es nicht, die Bedingungen, unter welchen man im Sommer bald vorzugsweise Chlorkohlenstoff, bald vorzugsweise Perchloräther erhält, auszumitteln; eine Versuchsreihe mit einem Chlor, welches nicht völlig getrocknet sein konnte, hatte im Sommer mit einer einzigen Ausnahme stets Sesquichlorkohlenstoff gegeben, während bei einem besonderen, zu gleicher Zeit mit nicht vollkommen und durch eine 3 Meter lange Schicht von Chlorcalcium vollkommen getrocknetem Chlor angestellten Versuche, umgekehrt wie vorhin, durch das unvollständig getrocknete Chlor vorzugsweise Perchloräther, mit wenig Chlorkohlenstoff gemengt, erhalten wurde, während das vollständig getrocknete Chlor vorzugsweise Chlorkohlenstoff, mit wenig Perchloräther gemengt, erzeugte.

Wenn schon es dem Verfasser nun nicht gelang, die Umstände zu ermitteln, von welchen diese zufälligen Resultate abhängen, so konnte er dagegen den Verlauf der Erscheinungen verfolgen, welche bei der Ersetzung des Sauerstoffes durch Chlor stattfinden.

In Ansehung der Thatsache, dass der Weingeistäther durch Chlor in Chlorkohlenstoff umgewandelt wird, handelte es sich zunächst um die Frage, in welcher Form der Sauerstoff dabei austrete. Bei Vergleichung der Formeln für den Chlorkohlenstoff $C_4 Cl_5 Cl$ und der für den Perchloräther $C_4 Cl_5 O$ könnte man eine einfache Verdrängung des Sauerstoffes voraussetzen; allein die Quantitäten, in welchen man den Chlorkohlenstoff erhält, führen darauf, dass die Reaction nicht so einfach vor sich geht.

Es fand sich in der That, dass bei der Einwirkung des Chlors auf den Aether neben dem Chlorkohlenstoffe sich eine Flüssigkeit bildet, welche bei vorsichtiger Destillation ein an der Luft rauchendes Product liefert. Die zuerst übergegangenen Mengen enthalten noch viel Chlorkohlenstoff; man muss die Destillationen daher wiederholen, bis das Destillat farblos übergeht. Die so erhaltene Flüssigkeit ist farblos, raucht an der Luft, röthet feuchtes Lakmuspapier nach einigen Augenblicken, trocknes röthet sie kaum. Auf die Zunge gebracht, verursacht sie ein Gefühl von Trockenheit, dann starkes Brennen und die benetzte Stelle wird darauf weiss. Der Siedepunct dieser Flüssigkeit ist bei $+118^\circ$, und die bei $+18^\circ$ genommene Dichtigkeit $= 1,603$. Die Analysen dieser Substanz sind folgende:

I. 0,207 Substanz,	III. 0,331 Substanz,
0,654 Chlorsilber.	1,046 Chlorsilber.
II. 0,602 Substanz,	IV. 0,512 Substanz,
0,278 Kohlensäure,	0,244 Kohlensäure,
0,004 Wasser.	0,005 Wasser.

Hieraus erhält man folgende procentische Zusammensetzung und Formel:

	I. u. II.	III. u. IV.	Berechnet.
C ₂	12,59	12,98	13,21
Cl ₂	77,93	77,91	77,97
O	9,48	9,11	8,82
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Verdoppelt man diese empirische Formel, so erhält man:

Die letztere Formel erinnert an die des Aldehyds = $\text{C}_4 \text{H}_4 \text{O}_2$, und in der That hat das gewonnene Product eine ähnliche Constitution. Die Bestimmung der Dichtigkeit desselben gab nämlich folgende Resultate:

Ueberschuss des Ballons	1,341 Grm.
Thermometer	18,5°
Barometer	745 Mm.
Temperatur des Bades	185°
Inhalt des Ballons	370 Cb.C.
rückständige Luft	—

Die hieraus gefundene Dichtigkeit ist = 6,32, die berechnete ist 6,274.

Man sieht daraus, dass diese Substanz dieselbe Art der Verdichtung hat als das gewöhnliche Aldehyd. Wasser zersetzt dieses Chloraldehyd in Salzsäure und in Chloressigsäure. Weingeist erhitzt sich mit dem Chloraldehyd so heftig, dass die ganze Masse in's Kochen geräth und sich, wenn man sie nicht rasch abkühlt, ganz und gar in Dampf verwandelt; giesst man aber umgekehrt das Chloraldehyd allmählig in Weingeist, so tritt jene Erhitzung nur in geringem Maasse ein, und wenn man nun Wasser zu dieser Weingeistlösung hinzufügt, so setzt sich ein öartiger Körper von angenehmem Geruch daraus ab, welcher nach dem

Waschen und Trocknen über Chlorcalcium vollkommen neutral reagirt. Beim Kochen mit Kalilauge bildete sich Chlorkalium und im Rückstand fand sich Ameisensäure. Folgende Analyse dieses Körpers zeigt, dass er nichts Anderes ist als Chloressigäther, dessen Formel nach den Analysen von Dumas

ist. Die erhaltenen Resultate sind folgende:

0,211 Grm. Substanz gaben 0,474 Chlorsilber.

0,412 Grm. Substanz gaben 0,372 Kohlensäure und 0,098 Wasser.

In Procenten und mit der Formel der Chloressigsäure verglichen, erhält man:

	Berechnet.	Gefunden.
C ₈	25,11	24,62
H ₅	2,61	2,64
Cl ₃	55,56	55,41
O ₄	16,72	17,33
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Wasser und Weingeist wirken daher in sofern auf gleiche Weise auf das Chloraldehyd, als sie beide Chlor daraus hinwegnehmen und Sauerstoff daran abgeben. Man sieht die Art und Weise der Reaction leicht aus folgenden Gleichungen ein:

Mit gasförmigem oder flüssigem Ammoniak behandelt, verwandelt sich das Chloraldehyd unter Wärmeentwicklung in eine feste Masse, ein Gemenge von Salmiak und Chloracetamid, welches man mit Aether daraus ausziehen kann; es liefert, wenn man es nachher noch aus Wasser krystallisiren lässt, rectanguläre Krystallschuppen. Man kann die Entstehung dieses Körpers ebenfalls leicht auf folgende Weise erklären:

Die in Vorigem enthaltenen Thatsachen zeigen nun, dass die Entstehung des Sesquichlorkohlenstoffes bei der Behandlung des

Weingeistäthers mit trockenem Chlor das Product einer Spaltung des Perchloräthers ist, und dass man ihn statt dessen erhält, wenn diese Spaltung gleich im Entstehungsmomente desselben eintritt. Man überzeugt sich davon durch Berücksichtigung folgender That-sachen um so leichter:

Der Chloräther, mit welchem überhaupt operirt wurde, war in der That der von Regnault dargestellte, er hatte denselben Schmelzpunkt $= 69^{\circ}$ und dieselbe Zusammensetzung $C_4 Cl_5 O$. Seine Dichtigkeit war bei $+ 14,5^{\circ} = 1,90$ und seine Krystallform das reguläre Octaëder. Bei 300° kocht er und spaltet sich hierbei auf eine einfache Weise in Chlorkohlenstoff und Chloraldehyd. Man erhält dabei während des ganzen Verlaufs der Operation kein Nebenproduct, welches die Beobachtung stört, und die Flüssigkeit in der Retorte bleibt bis zum letzten Momente klar und farblos. Der dabei gebildete krystallinische und in der Flüssigkeit unlösliche Chlorkohlenstoff kann leicht durch Waschen mit Weingeist und Krystallisation aus demselben rein erhalten werden; man erhält davon mehr als die Hälfte des Gewichtes des angewandten Perchloräthers. Der auf diesem Wege erhaltene Chlorkohlenstoff wurde analysirt, er hatte in der That die Zusammensetzung $C_4 Cl_6$ und alle Eigenschaften des Sesquichlorkohlenstoffes. Auf gleiche Weise erwies sich, dass jene gleichzeitig mit demselben als Destillat erhaltene Flüssigkeit Chloraldehyd sei; dieses konnte sogleich an seinem erstickenden Geruche erkannt werden, verhielt sich auch im Uebrigen wie dasselbe; es zersetzte sich mit Wasser, wodurch sogleich sein Geruch verschwand, in Salzsäure und Chloressigsäure, wie dieses beim Chloraldehyd oben angegeben ist.

Diese Zersetzungsweise des Perchloräthers bei einer Temperatur von 300° ist mithin dieselbe als diejenige, welche im Sommer das Sonnenlicht unter gewissen Umständen bewirkt. In beiden Fällen erhält man zwei Körper, deren Summe das Molecül, aus welchem sie entstanden sind, wieder darstellt. Denn wenn man aus 2 Molecülen Perchloräther $= 2 C_4 Cl_5 O$ ein Mol. Sesquichlorkohlenstoff $= C_4 Cl_6$ und ein Mol. Chloraldehyd $= C_4 Cl_4 O_2$ erhält, so müssen 100 Theile Perchloräther 56,54 Sesquichlorkohlenstoff liefern.

Der Versuch gab ein sehr gut damit übereinstimmendes Resultat, nämlich 56,75; er wurde auf folgende Weise ausgeführt.

In eine kleine Retorte wurden 3,011 Grm. geschmolzener Perchloräther gebracht und nun sehr vorsichtig erhitzt, um ein Mitübergehen des Aethers zu verhüten. Die Destillationsproducte wurden in einem mit Wasser gefüllten Recipienten aufgesammelt. Nach Beendigung der Destillation wurde neues Wasser vorgelegt und der Retortenhals hineingetaucht, um zugleich durch den in der Retorte endlich entstehenden leeren Raum dieselbe mit Wasser zu füllen und die im Retortenhalse angesetzten Destillationsproducte aufzunehmen. Der Rest aus dem Retortenhalse wurde schliesslich mit Weingeist aufgelöst und der wässrigen Flüssigkeit hinzugefügt. Der Chlorkohlenstoff wurde nur abfiltrirt, so lange mit Wasser gewaschen, bis er nicht mehr sauer reagirte, und dann zwischen Fliesspapier stark gepresst. Die erhaltene Quantität betrug 1,709 Grm. oder 56,75 Proc.

Trocknes Chlor wirkt auf den Perchloräther selbst bei einer Temperatur von 100° nicht mehr ein, wenigstens nicht im Verlaufe mehrerer Stunden. Kalium wirkt erst bei der Temperatur auf den Perchloräther ein, bei welcher er sich selbst zersetzt; erst in der Nähe von 300° greift es denselben an, es entsteht eine heftige Detonation, selbst bei sehr geringen Mengen, welche man dieser Reaction unterwirft.

Salzsäure und Salpetersäure wirken eben so wenig auf den Perchloräther; aber conc. Schwefelsäure reagirt darauf langsam und auf eine interessante Weise. Erhitzt man das Gemenge von Schwefelsäure und Perchloräther bis auf 240°, so kommt die Flüssigkeit in's Kochen, es entwickelt sich anfangs Chloraldehyd, und später erheben sich saure und rauchende Dämpfe, welche, wenn man sie in Wasser auffängt, Schwefelsäure, Salzsäure und Chlor-essigsäure darin erkennen lassen. Beim Erkalten bleibt der grösste Theil des Aethers selbst unangegriffen und in fester Form zurück. Es scheint, dass hierbei das Hydratwasser der Schwefelsäure die Bildung von Chloraldehyd veranlasst, während wasserfreie Schwefelsäure und Salzsäure sich entwickeln. Man kann dieses Verhalten durch folgende Gleichung darstellen:

Ammoniak wirkt weder in Gasgestalt, noch in weingeistiger Lösung auf den Perchloräther ein. Es ist indessen vorauszu-
sehen, dass, wenn man die Einwirkung bei so hoch erhöhter Tem-

peratur vor sich gehen lässt, dass der Perchloräther selbst sich zersetzt, man Chloracetamid erhalten muss.

In Weingeist gelöstes Kali übt eine sehr langsame Reaction auf den Perchloräther aus, die Producte sind aber verwickelt, es treten die Zersetzungsproducte des Weingeistes durch Kali an und für sich dazu. Bei längerem Kochen in einer Retorte wurde als Destillationsproduct nur Weingeist erhalten, es schied sich nur eine geringe Menge Chlorkalium aus, beim Erkalten krystallisirte fast die ganze Menge des Aethers unverändert aus; in der Mutterlauge fand sich etwas ameisensaures Kali. Es ist, wie man sieht, unmöglich, zu entscheiden, ob die Ameisensäure durch Zersetzung entstandener Chloressigsäure in Chloroform und dann in Ameisensäure, oder durch Einwirkung des Kali's auf den Weingeist selbst entstanden ist. Einfach-Schwefelkalium dagegen wirkt leicht und einfach auf den Perchloräther, Zweifach-Schwefelkalium complexer, die Producte enthalten zugleich die durch Einfach-Schwefelkalium erzeugten.

Mit Einfach-Schwefelkalium behandelt, verliert der Perchloräther 2 Aeq. Chlor, welche sich mit dem Kalium verbinden, und das Aeq. Schwefel vom Schwefelkalium wird frei; es bildet sich dadurch ein neues Product $C_4 Cl_3 O$, welches das Molecül des Perchloräthers — 2 Aeq. Chlor darstellt.

Man lässt ein Gemenge von 50 Theilen Einfach-Schwefelkalium, 16 Theilen Perchloräther, 200 Theilen Weingeist von 95 Proc. auf einander einwirken. Nach Beendigung der Reaction giesst man die Flüssigkeit ab und verdünnt mit Wasser. Es setzt sich dann eine ölartige Flüssigkeit ab, welche noch Perchloräther, Schwefel und eine Materie von knoblauchartigem Geruche enthält. Um sie hiervon zu befreien, behandelt man sie noch ein Mal mit demselben Gewichte obiger Reagentien, um den Perchloräther vollständig zu zersetzen, darauf kocht man sie mit Kali und zuletzt mit Salpetersäure. Man destillirt sie dann noch 2—3 Mal, wäscht und trocknet sie im leeren Raume.

Auf diese Weise dargestellt, ist diese Flüssigkeit klar, farblos; sie hat den angenehmen Geruch der *Spiraea ulmaria*, süßen Geschmack und eine Dichtigkeit von 1,654 bei $+ 21^\circ$. Sie kocht bei 210° , färbt sich dabei allmählig und hinterlässt einen geringen Rückstand von Kohle. Die überdestillirte Flüssigkeit ist aber nach dem Waschen mit Wasser rein, sie kann unter Wasser

unverändert aufbewahrt werden, in Weingeist und in Aether ist sie auflöslich. An der Luft dagegen verändert sie sich allmählig. Alkalien und gewöhnliche Salpetersäure greifen sie nicht an; eine Salpetersäure von 1,5 dagegen zerstört sie beim Erwärmen, denn unter den Producten findet man Kohlensäure. Folgendes sind die Resultate der Analyse dieses Körpers:

I. 0,795 Substanz,	II. 0,688 Substanz,
0,498 Kohlensäure.	0,436 Kohlensäure.
II. 0,354 Substanz,	IV. 0,401 Substanz,
1,096 Chlorsilber.	1,252 Chlorsilber.

Und hieraus:

	I. u. II.	III. u. IV.	Berechnet.
C ₄	17,08	17,28	17,180
Cl ₃	76,35	76,90	76,625
O	6,57	5,82	6,195
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,000.

Die ganze Reaction, unter welcher dieser Körper entsteht, kann man durch folgende Gleichung ausdrücken:

Perchlor- äther.	Schwefel- kalium.	Der neue Stoff.	Chlor- kalium.	Schwefel.
---------------------	----------------------	--------------------	-------------------	-----------

Es erinnert dieses Verhalten an den Sesquichlorkohlenstoff; Regnault nahm daraus durch Schwefelkalium 2 Aeq. Chlor hinweg und erhielt den einfachen Chlorkohlenstoff C₄ Cl₄.

Malaguti nennt dieses Product *Chloroxéthose*.

Setzt man diesen Körper in Chlorgas dem Sonnenlichte aus, so nimmt er eben so wie der einfache Chlorkohlenstoff zwei Aeq. Chlor auf; er verwandelt sich dadurch wiederum in Perchloräther, welcher sich anfangs krystallisch in der Flüssigkeit ausscheidet; später erstarrt, wenn man das Chlor ausgetrieben hat, die ganze Masse.

Aus Kolbe's Versuchen geht hervor, dass der einfache Chlorkohlenstoff C₄ Cl₄, wenn man ihn, mit einer Schicht Wasser bedeckt, in einer Atmosphäre von Chlor dem Sonnenlichte aussetzt, sich in Sesquichlorkohlenstoff, Chloressigsäure und Salzsäure zersetzt. Kolbe erklärt diese Umsetzung auf folgende Weise:

Auf gleiche Weise erhält man aus der Chloroxéthose, wenn man sie unter einer Schicht Wasser in Chlorgas dem Sonnenlichte aussetzt, Salzsäure, Chloressigsäure und Perchloräther; die Reaction ist nur dadurch verschieden, dass hierbei 3 Aeq. Wasser statt 4 reagiren, denn man hat:

Der hierbei gebildete Perchloräther enthielt eine geringe Menge Sesquichlorkohlenstoff beigemengt, was nicht weiter wundern darf, da der Versuch im Sommer angestellt wurde. Bei einem quantitativ angestellten Versuche, der so genau als möglich ausgeführt war, wurden von 9 Grm. Perchloräther 8 Decigramm. krystallisirte Chloressigsäure und 22 Grm. Sesquichlorkohlenstoff erhalten. Es beweisen diese Gewichtsverhältnisse, dass die Bildung der Chloressigsäure durch die Einwirkung des Wassers auf den Perchloräther im Entstehungszustand hervorgerufen wird, und nicht erst durch Chloraldehyd, welches nothwendig mit dem Sesquichlorkohlenstoff in diesem Falle entstehen müsste, denn man müsste alsdann für je 56,54 Sesquichlorkohlenstoff 39,0 Chloressigsäure erhalten. Es scheint daher ausser Zweifel zu sein, dass die eigentliche Ursache der Erzeugung der Chloressigsäure unter diesen Umständen in der Wirkung des Wassers auf den Perchloräther im Entstehungsmoment ihren Grund hat.

Wenn man den einfachen Chlorkohlenstoff $\text{C}_4 \text{Cl}_4$ mit Brom dem Sonnenlichte aussetzt, so wird die ganze Masse nach einigen Augenblicken fest und krystallinisch. Durch Krystallisation aus Weingeist gereinigt, erhält man kleine Krystalle von der Gestalt des Chlorkohlenstoffes. Ihre Dichtigkeit ist = 2,3 bei 21°. Sie fangen bei 100° an sich zu verflüchtigen und bei etwa 200° zersetzen sie sich in Brom und den einfachen Chlorkohlenstoff. Mit Schwefelkalium behandelt, bildet sich ebenfalls einfacher Chlorkohlenstoff und Chlorkalium. Ueberhaupt hat dieser Körper alle Eigenschaften des Sesquichlorkohlenstoffes und unterscheidet sich von demselben nur durch Auswechselung von 2 Aeq. Brom gegen 2 Aeq. Chlor. Bei einer Analyse dieses Körpers wurden von 0,541 Substanz 1,580 Chlor und Bromsilber erhalten, der Rechnung zufolge muss man 1,589 finden. Man kann diesen Körper mithin als dem Sesquichlorkohlenstoff analog constituirt betrachten.

Wenn man den vorhin mit dem Namen Chloroxéthose bezeichneten Körper $C_4 Cl_3 O$ ebenfalls mit Brom dem Sonnenlichte aussetzt, so erstarrt nach einigen Tagen die ganze Masse zu Krystallen; diese haben nach gehöriger Reinigung durch Behandeln mit Weingeist dieselbe Gestalt als die des Perchloräthers.

Die Dichtigkeit dieser farblosen und geruchlosen Krystalle ist bei $18^\circ = 2,5$, sie schmelzen bei 96° und zersetzen sich bei 180° in Brom und Chloroxéthose. Bei Behandlung mit Einfach-Schwefelkalium liefern sie wieder freie Chloroxéthose und Bromkalium.

Folgendes sind die Resultate der Analyse dieses Körpers:

- I. 0,401 Substanz,
 0,086 Brom und Chlorsilber = 270 für 100 Substanz.
 II. 1,0 Substanz,
 0,293 Kohlensäure.

Durch Vergleichung mit folgender Rechnung erhält man:

	Berechnet.	Gefunden.
C_4	8,14	7,99
$Cl_3 \left\{ \right.$	89,13	89,1
$Br_2 \left\{ \right.$		
O	2,73	
	<hr/> 100,00.	

Es geht hieraus hervor, dass dieses Chloroxéthose-Bromür dem Perchloräther äquivalent ist; man kann diese Verbindung als Perchloräther betrachten, in welchem zwei Aeq. Chlor durch Brom vertreten sind. Sie verhält sich dem Perchloräther in den meisten Eigenschaften ganz analog, nur bei der Zersetzung durch erhöhte Temperatur zeigt sich eine sehr bestimmte Verschiedenheit; indem das Bromür sich in Chloroxéthose und Brom zersetzt, entsteht aus dem Perchloräther Sesquichlorkohlenstoff und Chloraldehyd. Auf dieses und überhaupt auf das ganze Verhalten dieser beiden Körper zu einander gestützt, nimmt der Verfasser an, dass die Zersetzungsproducte des Perchloräthers bei erhöhter Temperatur schon secundäre Producte seien, da an und für sich ein auf gleiche Weise constituirtes Molecül nicht so grosse Verschiedenheit in seinen Zersetzungsproducten zeigen kann. Betrachtet man aber die Umstände, welche hier stattfinden, näher, so sieht man, dass sie in der That verschieden sind. Denn das Chloroxé-

those-Bromür zersetzt sich bei 180° , während der Siedepunct der Chloroxéthose 210° ist; der Perchloräther zersetzt sich dagegen erst in der Nähe von 300° . In beiden Fällen muss man die Chloroxéthose zum Brom und zum Chlor im Ausscheidungszustande oder Entstehungsmomente zu jenen Körpern betrachten, und man findet dann dieselbe im ersteren Falle auf Brom bei einer Temperatur (180°), welche unterhalb des Siedepunctes der Chloroxéthose liegt, reagirend, während, wenn man für den letzteren Fall die Chloroxéthose in Gegenwart des im Entstehungsmomente freigesetzten Chlors betrachtet, sie hier demselben bei einer Temperatur (300°), welche über ihrem Siedepunct liegt, ausgesetzt erscheint. Es ist nun vorhin gezeigt, dass die Chloroxéthose unter gewissen Umständen bei Behandlung mit Chlor Chlorkohlenstoff ($C_4 Cl_6$) und Chloraldehyd liefert, und es erscheint hiernach nicht unnatürlich, wenn der Perchloräther, indem man ihn als freies Chlor und Chloroxéthose, beide im Entstehungsmomente, betrachtet, dieselben Producte giebt, als diese beiden Körper an und für sich hervorbringen können, und dass diese zugleich aus dem Grunde andere sind, als die Zersetzungsproducte des Chloroxéthose-Bromürs, weil die bei der Zersetzung stattfindenden Bedingungen durchaus verschieden sind.

Man sieht aus den in Vorigem enthaltenen Thatsachen, dass die Chloroxéthose in ihrem Verhalten zu Brom und unter dem Einflusse des Sonnenlichtes sich wie der einfache Chlorkohlenstoff $C_4 Cl_4$ verhält. Es folgt hieraus zugleich, dass die Constitution des Perchloräthers der des Sesquichlorkohlenstoffes analog ist und nichts mehr mit der des Aethers, aus welchem sie entstanden, gemeint hat, und da in beiden Körpern eine bestimmte Anzahl von Aequivalenten vom ganzen Chlorgehalt durch andere Körper vertretbar ist und sich dadurch von dem Reste des Chloräquivalentes unterscheidet, so kann man diesen Rest mit den übrigen Elementen zu einem Radical vereinigen, welches, wenn man den Sesquichlorkohlenstoff $C_4 Cl_4$, Cl_2 schreibt, für den Perchloräther die Formel $C_4 Cl_3 O$, Cl_2 mit sich bringt.

Der Weingeistäther ist einer von den am genauesten untersuchten Körpern. Alle bisherigen Ansichten über seine Constitution lassen sich durch folgende drei Formeln ausdrücken:

Keine dieser Formeln hat die für den Perchloräther gefundene Gruppierung: $C_4 Cl_3 O$, Cl_2 , und man muss daraus für den gegenwärtigen Stand der Wissenschaft schliessen, dass der Perchloräther nichts mehr mit dem Aether, aus dem er entstanden ist, gemein habe. Die im Verlaufe seiner früheren Untersuchungen für den Weingeistäther angenommene Formel $C_4 H_3 O$, H_2 hält der Verfasser, seit Regnault zeigte, dass die Vertretung des Wasserstoffes durch Chlor sich nicht auf die Anzahl von 2 Aeq. desselben beschränke, nicht mehr für zulässig.

II. Abschnitt.

Constitution der zusammengesetzten Chloräther.

Die Zahl der Chloräther ist nicht gross und manche davon sind noch wenig bekannt. Nur der Chloroxaläther, Perchloressigäther und der Chlorameisenäther sind ausführlicher untersucht. Es ist aus den Untersuchungen von Cloez bereits bekannt, dass der Chlorameisenäther Reactionen kennen lehrte, welche nicht unmittelbar einer dem Ameisenäther analogen Constitution entsprechen. Man weiss ferner, dass der Chloroxaläther dieselben chemischen Eigenschaften hat als der Oxaläther, und aus den Untersuchungen von Leblanc ist bekannt, dass es sich eben so mit dem Perchloressigäther verhält. Während aber dieser sich durch Alkalien in Chloressigsäure verwandelt, entsteht aus dem Chlorameisenäther Chloressigsäure und Kohlensäure, der Chloroxaläther dagegen verwandelt sich in Oxalsäure und eine neue chlorhaltige Säure.

Es scheint ferner, dass der Chlorbersteinäther und der Chlorkohlensäureäther nicht Chloressigsäure, sondern eigenthümliche Säuren liefern, wenn sie mit Alkalien behandelt werden, so dass man vermuthen muss, dass alle zusammengesetzten Chloräther nicht untereinander in derselben Beziehung mehr stehen als die Aether, aus welchen sie abgeleitet sind, und dass sie sämmtlich auch nicht den Perchloräther enthalten. Denn dieser widersteht, wie wir vorhin gesehen haben, der Einwirkung von Kali, während alle chlorhaltigen Aether bei Einwirkung von Kali Chlor gegen Sauerstoff vertauschen, und nach den bei der Chloroxalsäure und Chloressigsäure gemachten Erfahrungen überträgt sich diese Oxydation nur auf die Gruppe $C_4 Cl_3 O$ und nicht auf

die Elemente der Säure. Die hiermit angedeuteten Fragen sollen durch die in Folgendem mitgetheilten Thatsachen erledigt werden.

Chlorkohlensäureäther.

Der Aether, welcher zu den Versuchen diente, war nach der von Cahours angegebenen Methode dargestellt.

Dieser Aether schmilzt zwischen 86 und 88° und erstarrt zwischen 65 und 63°. Er ist dem Chloroxaläther sehr ähnlich.

Schon Cahours hat angegeben, dass der Chlorkohlensäureäther in der Lösung in Weingeist sich verändert und sich in einen öligen Körper verwandelt. Giesst man Wasser zu dieser Auflösung in Weingeist, so scheidet er sich aus. Er ist ein Gemenge mehrerer Körper; durch die Producte, welche durch trocknes und flüssiges Ammoniak daraus erhalten werden, scheint er aus Kohlensäureäther und Chloressigäther zu bestehen, welche noch Chlorkohlensäureäther aufgelöst enthalten. Man kann diese Zersetzung durch folgende Gleichung darstellen:

Cahours hat bei dem Verhalten des Chlorkohlensäureäthers angegeben, dass bei dieser Zersetzung ein Kalisalz entstehe, welches der Verfasser nicht erhalten konnte. Bei mehrfach wiederholter und modificirter Behandlung wurde als Endresultat nur Chlorkalium, ameisensaures Kali und kohlensaures Kali erhalten.

Der Verfasser stellt die Reaction auf folgende Weise dar:

Trocknes Ammoniak wirkt auf den Chlorkohlensäureäther so langsam ein, dass man glauben muss, es finde gar keine Reaction statt. Erhitzt man dann aber vorsichtig, so tritt eine sehr lebhaft Reaction ein, es entweicht kein Wasser und man erkennt in dem Producte nadelförmige und schuppenförmige Krystalle. Aether hinterlässt aus diesem Producte Salmiak und, wie es scheint, eine geringe Menge Paracyan, und löst ein krystallisirbares Amid auf, welches, durch Krystallisation von anhängenden Nebenproducten befreit, vollkommen weiss, von süßem Geschmack, aber

stets nur in sehr geringer Menge erhalten wird. Dieses Amid schmilzt bei 138 bis 140°, bei 220° fängt es an braun zu werden und es kocht ungefähr bei 260°. Plötzlich erhitzt, verdampft es und setzt sich in schillernden und spiegelnden Schuppen wieder ab. In der Kälte mit Kalk gerieben, entwickelt es kein Ammoniak, viel dagegen beim Kochen mit Kali. Lässt man es einige Zeit in flüssigem Ammoniak liegen, so verwandelt es sich in ein krystallisirbares Ammoniaksalz. Es ist sehr leicht in Aether und in Weingeist auflöslich, aber nur wenig in Wasser. Das Mittel aus mehreren Analysen gab, mit der daraus berechneten Formel verglichen, folgende Procentzahlen:

	Berechnet.	Im Mittel gefunden.
C ₁₀	15,79	15,41
H ₆	1,57	1,65
Cl ₇	65,24	64,97
N ₃	11,05	10,82
O ₃	6,35	7,15
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Man erhält diese Formel aus dem Chlorkohlensäureäther durch Subtraction von 3 Aeq. Chlor und 3 Aeq. Sauerstoff und Addition von 3 Aeq. Amid.

Das Salz, welches entsteht, wenn man das vorige Amid, welches der Verfasser *Chlorocarbethamid* nennt, mit Ammoniak in Berührung bringt, ist ein Amid-Ammoniaksalz. Man erhält es, wenn man nach der Digestion des Chlorocarbethamids in Ammoniak die Flüssigkeit im leeren Raum über Schwefelsäure abdampft, in fettig anzufühlenden Schuppen. Diese Substanz ist sehr bitter, sehr löslich in Wasser, Weingeist und Aether. Sie schmilzt bei 35 bis 37°. Sie entwickelt, mit Kalk gerieben, Ammoniak.

Die Analyse dieses Ammoniaksalzes führte zu folgender Formel:

welche sich von der des Chlorocarbethamids nur durch 6 Aeq. Wasser mehr unterscheidet.

Diese Aufnahme von 6 Aeq. Wasser in der ammoniakalischen Flüssigkeit scheint darzuthun, dass das Chlorocarbethamid $C_{10}H_6Cl_7N_3O_3$ unter dem Einflusse von flüssigem Ammoniak sich in chlorocarbethamsaures Ammoniumoxyd $= C_{10}Cl_7O_6, 3NH_4O$ verwandelt, indem jedes Aeq. Amid in Ammoniumoxyd übergeht. In diesem Falle aber mussten 100 Theile chlorocarbethamsaures Ammoniak 11,75 Ammoniak enthalten. Der Versuch gab aber nur 8,5 Procent, wonach es scheint, dass dieses Salz nur zwei Aeq. Ammonium enthält, so dass man seine Formel auf folgende Weise schreiben muss:

Dass in der That nicht aller Stickstoff als Ammoniak in diesem Salze enthalten ist, zeigte sich noch ausserdem leicht durch folgende Reactionen. Beim Erwärmen mit Barytwasser bei 85 bis 90° entweicht Ammoniak, und wenn man nach Beendigen der Entwicklung das Barytwasser bis zum Sieden bringt, fängt die Flüssigkeit von Neuem an Ammoniak zu entwickeln und reagirt zugleich auf Chlor.

Eben so erhält man, wenn man das Salz mit Platinchlorid eintrocknet und den Rückstand dann in Weingeist auflöst und hierin einen Strom Salzsäure leitet, von Neuem eine nicht unbedeutende Menge Platinsalmiak, sobald man die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt hat.

Es scheint indessen, dass bei dieser Reaction die Säure selbst zersetzt ist, und dass sie überhaupt entweder gar nicht existirt, oder nur sehr geringe Beständigkeit hat.

Die Bildung des Chlorocarbethamids muss in der Weise vor sich gehen, dass sich nur ein Theil des Chlorkohlensäureäthers in Amid, während ein anderer Theil den ausgetretenen Sauerstoff und das ausgetretene Chlor aufnimmt und sich in Säure verwandelt, welche in Form eines Ammoniaksalzes dem Producte der Einwirkung von trockenem Ammoniak auf den Chlorkohlensäureäther beigemengt ist. Man kann demnach schliesslich sagen, dass der Chlorkohlensäureäther sich unter dem Einflusse des trocknen Ammoniaks zum Theil in Säure, zum Theil in eine Amidverbindung verwandelt.

Lässt man flüssiges Ammoniak auf den Chlorkohlensäureäther einwirken, so sind die Producte noch complicirter, denn das flüs-

sige Ammoniak vereinigt in sich zugleich die Wirkung des amid-erzeugenden Körpers und des Alkali's.

Es ist indessen nicht schwer, diese Producte zu übersehen und deren Erklärung zu vereinfachen. Giesst man auf einmal Chlorkohlensäureäther auf Ammoniak, so hört man ein Geräusch, als wenn man glühendes Eisen in Wasser taucht, und es steigt die Temperatur so hoch, dass man bei Anwendung einer hinreichend grossen Menge alle Substanz auf einmal verlieren kann. Wenn man diese Reaction vorsichtig leitet, so erhält man eine krystallinische Masse, welche alle Eigenschaften des Chlorocarbethamids hat. In dem Rückstande sind noch Ammoniaksalze enthalten, unter welchen folgende nachgewiesen wurden: chlorocarbethamsaures Ammoniak, Salmiak, kohlensaures Ammoniak, ameisensaures Ammoniak und eine riechende braune Materie.

Bei dem Gesamtverhalten dieser Reactionen könnte man vielleicht unschlüssig sein, den Chlorkohlensäureäther als dem Kohlensäureäther analog zu betrachten; allein wenn auch Alkohol und Ammoniak den Kohlensäureäther nicht zersetzen, während sie dieses beim Chlorkohlensäureäther thun, so giebt das Verhalten zu Kali unter beiden eine bestimmte Relation, die man nicht läugnen kann.

Denn die Alkalien verwandeln den Kohlensäureäther in Kohlensäure und Aether und letztern dann weiter in Alkohol, und den Chlorkohlensäureäther in Kohlensäure und Ameisensäure, allein es können beide Säuren auf das Molecül $C_4 Cl_5 O$ und $C_4 H_5 O$ zurückgeführt werden, und aus ersterem kann man dann weiter unter dem fortgesetzten Einflusse der Alkalien die Bildung von Chloressigsäure, Kohlensäure und Chloroform und endlich von Ameisensäure ableiten.

Eben so wenig ist die Einwirkung des Weingeistes auf den Chlorkohlensäureäther hinderlich, um den Chlorkohlensäureäther als dem Kohlensäureäther analog zu betrachten, denn man kann die Chloressigsäure, welche sich bildet, an den Ausdruck $C_4 Cl_5 O$ anknüpfen. Es scheint daher, dass man für den Chlorkohlensäureäther annehmen kann, dass der Wasserstoff darin durch Chlor ersetzt sei, ohne dass der Typus des ursprünglichen Kohlensäureäthers darin verändert sei, dass aber die Constitution dieser Chloräther selbst sehr schwach sei. Wenigstens existirt keine

einzigste Thatsache, welche die Existenz des Regnault'schen Perchloräthers in dem Chlorkohlensäureäther erweist.

Setzt man den Chlorkohlensäureäther einer höheren Temperatur aus und erhält man ihn in einer Retorte längere Zeit siedend, so zersetzt er sich in Kohlensäure, Chloraldehyd und Sesquichlorkohlenstoff und destillirt zugleich zum Theil unverändert über. Diese Reaction spricht wieder für die Annahme der Existenz von Perchloräther in dem Chlorkohlensäureäther, allein man kann diese Annahme der übrigen Reaction mit Ammoniak, Kali und Weingeist halber nicht zulassen; es scheint nur so viel gewiss zu sein, dass der Chlorkohlensäureäther an und für sich von sehr geringer Beständigkeit ist.

Chloroxaläther.

Als der Verfasser früher über diesen Aether arbeitete, war die Chloressigsäure noch unbekannt. Der Weg, welcher zur Ausmittelung der Zusammensetzung dieses Körpers eingeschlagen war, musste, seit die Chloressigsäure bekannt ist, fehlerhaft erscheinen, weil auf die Zusammensetzung aus dem durch diese Reaction frei gemachten Chlor geschlossen wurde. Eine wiederholte Behandlung dieses Aethers mit Kali zeigte nun, dass sich bei längerem Kochen desselben mit Kali in der That Chloressigsäure bildet; man findet ausserdem deren Zersetzungsproducte, Ameisensäure und Chloroform. Aus diesem Grunde erhielt der Verfasser bei seiner früheren Chlorbestimmung 3 Aeq. Chlor statt 2, denn er bekam nicht allein das Chlor aus dem Aether, sondern auch das aus dem Chloroform. Der Chloroxaläther verhält sich mithin wie der Perchloressigäther, wenn man ihn mit Kali behandelt, indem das Molecül $C_4 Cl_5 O$ zwei Aeq. Sauerstoff gegen zwei Aeq. Chlor aufnimmt.

Behandelt man den Chloroxaläther mit trockenem Ammoniak und das Product darauf mit Aether, so bleibt ein Rückstand von Salmiak; die Auflösung enthält Chloroxamethan, welches man daraus rein erhalten kann. Die Mutterlaugen, aus welchen das Chloroxamethan krystallisirt ist, enthalten, wie schon in des Verfassers früherer Arbeit erwähnt ist, noch ein Amid. Ausser diesen beiden Amiden enthält die Lösung noch ein oder mehrere Ammoniaksalze, denn wenn man den Rückstand der Mutterlaugen mit Kalk reibt, so entwickelt sich stark Ammoniak. Aus der Gegen-

wart dieser Ammoniaksalze kann man schliessen, dass sich das Chloroxamethan ohne Auftreten von Wasser bildet; das Aeq. Wasser, welches der Chloroxaläther neben einem Aeq. Perchloräther verlieren muss, erzeugt jene Ammoniaksalze.

Der Chloroxaläther giebt mithin, mit Ammoniak behandelt, zwei Amide, Ammoniumoxydsalze und Salmiak.

Das Chloroxamethan wird von vielen Chemikern als dem Oxaminäther analog betrachtet. Der Verfasser bezweifelt die Zulässigkeit dieser Annahme, denn das Chloroxamethan hat die Beständigkeit eines wirklichen Amides, während der Chlorkohlensäureäther und der Chloroxaläther nur geringe Stabilität haben. Ausserdem fand der Verfasser die merkwürdige Thatsache, dass ganz reines Chloroxamethan bei Behandlung mit Kali kaum eine wahrnehmbare Menge Oxalsäure liefert, während es, wenn es die Constitution des Oxamethans hätte, 24 Proc. Oxalsäure liefern müsste. Da das Chloroxamethan nun aber nicht wesentlich Oxalsäure an Kali abgiebt, so kann man es auch nicht als Oxamethan, in welchem Wasserstoff durch Chlor vertreten ist, betrachten.

Der Verfasser trennt daher das Chloroxamethan vom Oxamethan und nennt ersteres *Chloroxethamid*.

Flüssiges Ammoniak wirkt eben so als das trockne, es scheint sich viel weniger Chloroxethamid zu bilden; vielleicht ist dieses in der fortgesetzten Einwirkung des Ammoniaks auf das Amid begründet. In Betreff der Einwirkung von Weingeist auf den Chloroxaläther bestätigte sich Alles, was der Verfasser früher angegeben hat; es ist nur noch hinzuzufügen, dass sich diejenige chlorhaltige Säure, von welcher angegeben war, dass sie nicht Chloroxalweinsäure sei, als Chloressigsäure erwies.

Die Nachweisung der Chloressigsäure unter den Zersetzungsproducten des Weingeistes mit Chloroxaläther macht es möglich, alle Producte in Form einer Gleichung zusammenzustellen. Man hat:

Bei höherer Temperatur zersetzt sich der Chloroxaläther in Phosgengas, Kohlenoxyd und Chloraldehyd.

Folgende Gleichung lehrt die Reaction kennen:

Chloroxaläther. Chloraldehyd. Phosgen. Kohlenoxyd.

Es scheint, dass der Chloroxaläther sich mit der Zeit auf dieselbe Weise bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt.

Perchloressigsäureäther.

Der Verfasser stellte, bevor er zur Untersuchung dieses von Leblanc entdeckten Aethers überging, noch einige Versuche mit dem Chloressigsäureäther an, welcher als Grundlage der Vergleichung dienen sollte. Wenn man das zusammenstellt, was man über den Chloressigsäureäther und den Essigäther weiss, so findet man, dass man sie in Bezug auf ihr Verhalten zu Alkalien und Weingeist als gleichartig betrachten kann. Das Ammoniak aber übt eine andere Wirkung auf die Chloressigsäure aus, es verwandelt dieselbe nach Verlauf von 20—30 Minuten in Chloracetamid.

Man kann diese Reaction durch folgende Gleichung darstellen:

Chloressigäther.

Chloracetamid.

Gasförmiges trocknes Ammoniak verändert den Chloressigsäureäther bei blossem Zusammenbringen nicht; wenn man aber denselben in einer Ammoniakatmosphäre destillirt, so erhält man dieselben Producte als mit flüssigem Ammoniak.

Ausser dem oben angegebenen Verfahren, das Chloracetamid zu erhalten, sind noch andere Darstellungsmethoden dafür bekannt. Hr. Cloez hat dasselbe durch Behandlung des Chlorameisensäureäthers mit Ammoniak dargestellt. Wir werden sogleich sehen, dass die beste Quelle für diesen Körper die Perchloressigsäure ist.

Das Chloracetamid verwandelt sich durch flüssiges Ammoniak sehr leicht in chloressigsäures Ammoniak. Dieses Salz hat sehr charakteristische Eigenschaften, es zersetzt sich beim Erhitzen in einer Retorte zuerst in Chloroform und kohlenaures Ammoniak und darauf das wasserfrei gewordene Salz in Salmiak, Kohlenoxyd und Phosgen. Diese Eigenschaften des chloressigsäuren Ammoniaks und die leichte Umsetzung des Chloracetamids in dieses Salz konnten nun bei der Untersuchung des Perchloressigäthers als vortreffliche Hilfsmittel benutzt werden.

Von den Zersetzungsproducten des Perchloressigäthers wurden die durch Weingeist, Kali und Ammoniak genauer studirt.

Weingeist lieferte mit dem Perchloressigäther Chloressigäther und Salzsäure nach folgender Gleichung:

Perchloressigäther.

Chloressigäther.

Kali zersetzt den Perchloressigäther nach Le blanc in chlor-essigsäures Salz neben Chlorkalium. Es versteht sich von selbst, dass sich zugleich die Zersetzungsproducte der Chloressigsäure, nämlich Chloroform, kohlen-säures Kali und noch später ameisen-säures Kali finden müssen.

Lässt man Ammoniak in den Perchloressigsäureäther fallen, so bringt ein jeder Tropfen ein Geräusch hervor, als wenn man glühendes Eisen in Wasser taucht, und es scheiden sich weisse Flocken aus, welche sich nach dem Reinigen und Krystallisiren als Chloracetamid erweisen. In der übrigen Flüssigkeit findet man nur noch Salmiak: Auch das gasförmige Ammoniak erzeugt unter starkem Erwärmen mit der Perchloressigsäure nur Chloracetamid und Salmiak. Man sieht diese Reaction leicht aus folgender Gleichung:

Perchloressigäther.

Chloracetamid.

Treibt man den Dampf des Perchloressigsäureäthers durch ein mit Glasstücken gefülltes glühendes Rohr, so erhält man eine Flüssigkeit, welche aus unverändertem Perchloräther und Chloraldehyd besteht. Durch Hitze wird der Perchloräther mithin nur in eine isomere Substanz übergeführt.

Perchloressigäther. Chloraldehyd.

Chlorbernsteinsäureäther.

Von allen Aethern, die bis jetzt bekannt sind, ist dieser der einzige, welcher ein durch Chlor nicht ersetzbares Aeq. Wasserstoff enthält. Cahours schloss daraus, dass die Bernsteinsäure dreibasisch sei. Wenn es sich so damit verhielte, so müsste diess Wasserstoffaeq., welches der Einwirkung von Chlor widersteht, durch Metalle bei ihrer Verbindung mit denselben ersetzbar sein.

Wie es sich hiermit auch verhalten mag, so theilt der Chlorbernsteinsäureäther mit den übrigen Chloräthern den Familiencharak-

ter. Er wird durch Weingeist in einen öligen Körper, durch Ammoniak in eine Amidverbindung verwandelt und zersetzt sich durch Alkalien oder durch Wärme in ähnlicher Weise.

Um die Reactionen des Bernsteinsäureäthers leichter zu verstehen, mache man sich die Vorstellung, dass er aus:

zusammengesetzt sei, man findet dann bei allen Reactionen die des Chlorkohlensäureäthers und daneben bald einen Körper, dessen Molecül nicht von jener complementären Materie verschieden ist, oder sich doch nur durch Aufnahme von einem Aeq. Wasser oder Stickstoff davon unterscheidet.

Behandelt man den Chlorbersteinsäureäther mit Weingeist, so wird er, eben so wie der Kohlensäureäther, in ein Oel verwandelt, welches dieselben Producte hier wie bei jenem enthält. Man findet auch hierunter Kohlensäureäther und Chloressigäther, aber man findet auch zugleich noch den Aether einer dritten neuen Säure, welche man daraus gewinnen kann.

Der Verfasser nennt diese Säure *Chlorosuccinsäure*. Die Analyse dieser Säure und des Silbersalzes derselben zeigte folgende Zusammensetzung:

Man sieht, dass die Reactionen des Chlorbersteinsäureäthers dieselben sind, als hätte man eine Verbindung von Chlorkohlensäureäther mit einem Anhydrid $= \text{C}_6 \text{ Cl}_3 \text{ HO}_2$, welches der Verfasser *Chlorosuccid* nennt.

Dasselbe zeigen die durch Kali mit dem Bernsteinsäureäther erhaltenen Zersetzungsproducte, es sind auch diese einerseits dieselben als diejenigen, welche der Chlorkohlensäureäther an und für sich liefert, nämlich kohlensaures Kali, ameisensaures Kali und Chlorkalium, nur bildet sich ausserdem noch chlorosuccinsaureres Kali.

Auch zu Ammoniak verhält sich der Chlorbersteinsäureäther auf solche Weise, dass sich die Zersetzungsproducte als von jener complementären Materie $\text{C}_6 \text{ Cl}_3 \text{ O}_2 \text{ H}$ und Chlorkohlensäureäther abgeleitet betrachten lassen. Man erhält durch Behandlung mit

Ammoniak einerseits die Zersetzungsproducte des Chlorkohlensäureäthers, nämlich Chlorocarbethamid und Salmiak, und ausserdem das Ammoniaksalz einer neuen, aus jener complementären Materie abgeleiteten Säure, deren Zusammensetzung $C_6 Cl_3 NHO_2$ ist und welche der Verfasser *Chlorazosuccinsäure* nennt.

Das Ammoniaksalz dieser neuen Säure zersetzt sich bei 100° und lässt ein neues Amid entstehen, während Kohlensäure und Kohlenoxyd entweichen und Salmiak gebildet wird. Die Zusammensetzung dieses Amids ist folgende:

Die Wirkung von flüssigem Ammoniak auf den Chlorbernst einsäureäther ist der des gasförmigen Ammoniaks gleich.

Setzt man endlich den Bernsteinsäureäther einer höheren Temperatur aus, so erhält man auch hierbei wiederum die Zersetzungsproducte des Chlorkohlensäureäthers, nämlich Kohlensäure, Chloraldehyd und Sesquichlorkohlenstoff, und ausserdem, von jener complementär angenommenen Materie herrührend, Chlorosuccinsäure, deren Silbersalz der Verfasser analysirte, woraus sich folgende Zusammensetzung für dieses Salz ergab:

Es steht mithin keine einzige Thatsache der Hypothese entgegen, dass man den Chlorbernst einsäureäther als Chlorkohlensäureäther + Chlorosuccid betrachten könne. Es wiederholten sich beim Chlorbernst einsäureäther alle Erscheinungen, welche beim Chlorkohlensäureäther auftraten, nur kamen noch die des Chlorosuccids dazu.

Uebersehen wir nochmals alle in diesem zweiten Abschnitt enthaltenen Thatsachen, so ist es klar, dass man in den zusammengesetzten Aethern nicht den Perchloräther $C_4 Cl_3 O, Cl_2$ annehmen kann.

Denn es ist unter allen untersuchten Chloräthern kein einziger, der sich durch Weingeist oder Kali nicht in zwei Säuren spalten liesse, deren eine die Säure des Aethers ist und deren andere sich als die sauerstoffreichere und chlorärmere Basis des Aethers betrachten liesse.

Wäre nun diese Base Perchloräther, so kann man nicht einsehen, wie derselbe sich im freien und gebundenen Zustande so verschieden verhalten sollte.

Man kann ferner nicht läugnen, dass sämtliche Chloräther durch einen allgemeinen Familiencharakter mit einander verbunden sind. Denn alle gaben mit Weingeist und Alkalien Chloressigsäure oder deren Zersetzungsproducte. Mit Ammoniak verwandelten sich alle in Amidverbindungen, bald ohne alle Nebenproducte, bald unter gleichzeitigem Erscheinen eines oder mehrerer. Endlich findet sich unter den Zersetzungsproducten durch erhöhte Temperatur constant Chloraldehyd.

Man kann ferner nicht bezweifeln, dass die zusammengesetzten Aether unter dem Einflusse des Chlors ihren Wasserstoff gegen Chlor vertauschen, wobei ihre Stabilität allerdings vermindert wird; sie behalten aber denselben Typus bei.

Was endlich die Erledigung des letzten der Punkte betrifft, welche dieser Abhandlung vorangestellt waren, nämlich die Constitution der Aether an und für sich, so entscheidet sich der Verfasser dahin, dass man sie nicht als binäre zu betrachten habe. Es ist namentlich das Verhalten zu Ammoniak und das bei höherer Temperatur, welches dafür spricht.

Die Chloräther verwandeln sich in Amidverbindungen, während die entsprechenden zusammengesetzten Aether dieses nicht thun. Man sieht leicht ein, dass, indem Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist, die Verbindung selbst nicht mehr ihre vorige Stabilität behalten kann. Sie zersetzt sich jetzt mit Ammoniak und es ist eben diese Amidbildung, welche die binäre Constitution der Chloräther und somit auch die der entsprechenden zusammengesetzten Aether zweifelhaft macht. Die Summe der einzeln, in Bezug auf die daraus entstehenden Amide, angestellten Betrachtungen führt nämlich dahin, dass, wenn man für den Chloressigäther eine binäre Constitution annimmt, man schon schwieriger die Einwirkung des Ammoniaks auf Chlorameisenäther und die auf die übrigen Chloräther nicht mehr auf dieselbe Weise erklären kann.

Wenn alle Chloräther bei Einwirkung von Wärme nicht blos Chloraldehyd, sondern auch Sesquichlorkohlenstoff gegeben hätten, so hätte man die Existenz der Gruppe $C_4 Cl_5 O$ zulassen können, welche die Elemente des Perchloräthers $C_4 Cl_3 O$, Cl_2 enthält, denn dass erstere Gruppe bei ihrer Zersetzung durch Wärme dieselben Producte lieferte als die zweite, wäre keine ungewöhnliche Erscheinung.

Aber mit Ausnahme des Chlorocarbonsäureäthers liefert kein anderer die geringste Menge Sesquichlorkohlenstoff. Dieser Aether zersetzt sich auf eine solche Weise, dass Säure und Base darin, wenn man ihn als binäre Verbindung betrachtet, beiderseits von einander unabhängige Producte liefern. Denn man hat:

Aber ganz anders verhält es sich mit den anderen Chloräthern; bei jenen muss man einen Austausch der Elemente in den beiden widerstreitenden Moleculen voraussetzen, die Base giebt Chlor an die Säure ab und die Säure giebt Sauerstoff an die Base, und man sieht beide Molecüle nicht mehr in der Unabhängigkeit, wie es die dualistische Theorie erfordert.

Die endlichen Resultate, die der Verfasser aus der ganzen Bearbeitung zieht, sind folgende:

- 1) Der Perchloräther Regnault's hat nicht mehr dieselbe Constitution als der Weingeistäther.
- 2) Die zusammengesetzten Chloräther enthalten nicht den Perchloräther mit den Eigenschaften, die er im freien Zustande hat.
- 3) Die zusammengesetzten Chloräther haben dieselbe Constitution als die zusammengesetzten Aether, aus welchen sie abgeleitet sind.
- 4) Die Constitution der zusammengesetzten Aether ist wahrscheinlich nicht eine binäre.

LXIII.

Ueber den citronensauren Methyläther.

Von

St. Èvre.

(Compt. rend. Tom. XXI. p. 1441.)

Die Untersuchungen Malaguti's über die zusammengesetzten Aetherarten, und namentlich über den citronensauren Aethyläther, machten die Existenz einer entsprechenden Verbindung der