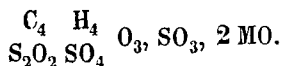


Ich habe einige Analysen gemacht, welche mich veranlassen, das Vorhandensein einer besondern Essigschwefelsäure anzunehmen, deren trockne Salze durch folgende Formel repräsentirt werden:



XI.

Untersuchungen über die Producte der Einwirkung des Chlors auf den Essigäther und besonders über den Ueberchlor-Essigäther.

Von

Felix Leblanc.

(Auszug des Verfassers.)

(*Compt. rend.* XVII. 20. Nov. 1843. p. 1175.)

Der Ursprung der Versuche, welche den Gegenstand dieser Abhandlung ausmachen, geht in die Zeit zurück, in welcher die Aufmerksamkeit der Chemiker so mächtig gefesselt wurde durch die Arbeiten von Dumas über die Chloressigsäure und durch diejenigen von Regnault über die Einwirkung des Chlors auf die Aetherarten. Die Existenz der Chloressigsäure und diejenige einer chlorhaltigen und des Wasserstoffes beraubten Verbindung, welche dem gewöhnlichen Aether entspricht, müssen natürlich darauf führen, zu untersuchen, ob die Wirkung des Chlors auf die Aether der Sauerstoffsäuren, und besonders auf den Essigäther, unter neuen Einflüssen noch über die durch Malaguti in seiner schönen Untersuchung über die zusammengesetzten Aetherarten beobachteten Grenzen sich erstrecken könne. Vom theoretischen Gesichtspuncte aus wäre es sehr interessant, aus dem Essigäther ein Endproduct der Einwirkung des Chlors ableiten zu können, in welchem die ganze Menge des Wasserstoffes entfernt und durch eine äquivalente Quantität Chlor ersetzt wäre. Man könnte nämlich in diesem Falle hoffen, das Verhältniss kennen zu lernen, in welchem diese Verbindung mit der Constitution des Essigäthers stände, und ausserdem ihre Analogie mit der Chloressigsäure ($\text{C}_4 \text{Cl}_6 \text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$) und dem Ueberchloräther ($\text{C}_4 \text{Cl}_{10}\text{O}$).

Wenn man die zusammengesetzten Aether betrachtet als Verbindungen, gebildet aus dem gewöhnlichen Aether und einer Säure, so findet man in den von Malaguti erwiesenen Thatsachen günstige Argumente für die Ansicht, dass das Chlor im Schatten auf die Basis des zusammengesetzten Aethers und nicht auf die Säure wirkt. Es war ferner interessant, die verschiedenen auf einander folgenden Producte der Substitution des Chlors und Wasserstoffes darzustellen und durch Reactionen nachzuweisen zu suchen, auf welche Art das gebundene Chlor sich auf die Elemente des Aethers und diejenigen der Säure vertheilt habe.

Dumas hat mich dazu bewogen, in seinem Laboratorium, von diesem Gesichtspuncte ausgehend, einige Versuche anzustellen.

Während der Dauer dieser Versuche erschien die schöne Abhandlung von Malaguti über den Chloroxaläther. Durch diese an wichtigen Thatsachen so reiche Arbeit schwächte sich die Bedeutung meiner hinsichtlich der Essigsäure erhaltenen neuen Resultate sehr. Dessenungeachtet habe ich mich dazu entschlossen, jetzt in der Kürze den Chemikern die Resultate meiner Untersuchung zu übergeben, ohne denselben einen zu der Mühe, welche ich darauf verwandt habe, im Verhältniss stehenden Werth beilegen zu wollen.

Ich will in dieser Abhandlung mit Genauigkeit die verschiedenen Phasen der Einwirkung des Chlors auf den Essigäther beschreiben, so wie die beobachteten Vorsichtsmaassregeln, um ein Endproduct von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Ich will mich hier darauf beschränken, die Art der Darstellung und die Haupteigenschaften des Ueberchlor - Essigäthers ($C_8 Cl_{16} O_4$) mitzutheilen.

Diese Substanz ist das Endproduct der Wirkung des Chlors auf den zweifach-gechlorten Essigäther von Malaguti. Um sie zu erhalten, ist es nothwendig, die doppelte Einwirkung eines hellen Sonnenlichtes und einer Temperatur von c. 110° zur Hülfe zu nehmen.

Das erhaltene Product stellt sich nach der Reinigung unter der Form einer ölartigen, in Wasser unlöslichen Flüssigkeit dar, von einer Dichtigkeit von 1,79 bei 25° ; sie erstarrt nicht bei einer Temperatur unter dem Nullpuncte; ihr starker und durchdringender Geruch erinnert an den des Chlorals; ihr Geschmack ist brennend. Die concentrirte Schwefelsäure löst dieselbe

nicht auf und theilt ihr auch keine Färbung mit; sie kocht und destillirt gegen 245° .

Unter dem Einflusse des Wassers und der Feuchtigkeit zersetzt sich der Ueberchlor-Essigäther sehr bald; er verändert sich nach und nach in Chloressigsäure und in Chlorwasserstoffsäure. Diese Reaction geht augenblicklich vor sich unter dem Einflusse einer concentrirten Auflösung von kaustischem Kali; es bildet sich hierbei chloressigsäures Kali und Chlorkalium. Unter dem Einflusse des Chlors in der Sonne hat der Ueberchlor-Essigäther eine grosse Neigung, sich in Kohlenstoff-Sesquichlorür $C_4 Cl_{12}$ zu verwandeln. Dieser Umstand macht die Reinigung des Ueberchlor-Essigäthers schwierig.

Die Analyse des auf die angegebene Weise bereiteten Ueberchlor-Essigäthers hat folgende Zahlen geliefert:

	I.	II.	III.	Berechnet.
Kohlenstoff	13,2	13,3	13,48	13,40
Wasserstoff	0,16	0,2	0,03	0,00
Chlor	„	77,1	77,57	77,70
Sauerstoff	„	9,4	8,92	8,90
	100,0	100,00	100,00.	

Diese Zahlen entsprechen ganz der Formel $C_8 Cl_{16} O_4$, welche die des Essigäthers ist, der die ganze Menge seines Wasserstoffes gegen eine äquivalente Menge von Chlor vertauscht hat.

Der Chloressigäther von Dumas, der Einwirkung des Chlors unterworfen, indem man zuletzt auch die Sonnenstrahlen einwirken lässt, liefert ein in seinen Eigenschaften und in seiner Zusammensetzung mit dem vorhergehenden Ueberchlor-Essigäther identisches Product. Auf diese Weise bereitet, ist es selbst leichter zu reinigen.

Von den durch meine Versuche constatirten Thatsachen will ich das Hauptsächliche in dem Folgenden kurz zusammenfassen.

Wenn man ausgeht von dem gechlorten Essigäther Malaguti's ($C_8 H_{12} Cl_4 O_4$), so haben die Analysen der successive unter der Einwirkung des Chlors erhaltenen Producte folgende Zusammensetzung ergeben:

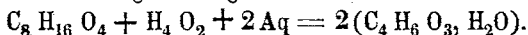
I. $C_8 H_{10} Cl_6 O_4$. II. $C_8 H_8 Cl_8 O_4$. III. $C_8 H_6 Cl_{10} O_4$.
IV. $C_8 H_4 Cl_{12} O_4$. V. $C_8 H_2 Cl_{14} O_4$. VI. $C_8 Cl_{16} O_4$.

Der Wasserstoff ist nach und nach ausgetrieben und durch eine verhältnissmässige Menge Chlor ersetzt worden, und durch die anhaltende Einwirkung gelangt man zu einem wasserstofffreien Endproduct, nämlich dem Ueberchlor-Essigäther. In allen diesen Producten vermehrt sich die Dichtigkeit in dem Maasse als das Chlor in die Verbindung eintritt; aber diese Vermehrung zeigt nicht hinlänglich Regelmässigkeit, um ein einfaches Gesetz für die specifischen Volumen aufstellen zu können. Die Dichtigkeit des Ueberchlor-Essigäthers ist sehr gross, sein Kochpunct sehr hoch. Diess Product und das vorhergehende $C_8 H_2 Cl_{14} O_4$ sind die einzigen, welche man mit Sicherheit unter bekannten Umständen darstellen kann und welche deswegen den Charakter vollkommen bestimmter Verbindungen an sich tragen.

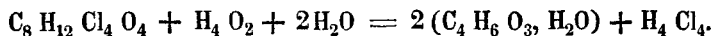
Das Product $C_8 H_2 Cl_{14} O_4$ erhält man durch anhaltende Einwirkung des Chlors auf den Chloressigäther im Schatten; es ist flüssig. Ich habe bemerkt, dass noch eine andere Substanz von derselben Zusammensetzung, aber im festen Zustande, sich aus dem Essigäther durch die Einwirkung des Chlors darstellen lasse; aber wir wollen nicht bei diesem Product uns aufhalten, da es nicht nach Belieben wiederum hat dargestellt werden können.

Der Ueberchlor-Essigäther zeigt uns eine Substanz, welche analoge Charaktere besitzt, sowohl denen des Essigäthers wie denen des Chloressigäthers. Ich habe beobachtet, dass er unter dem Einflusse von Wasser und Alkalien sich vollkommen in Chlor-essigsäure verwandelt.

Diese Einwirkung bietet einiges Interesse dar für die Hypothese der Bewahrung des Typus der Essigsäure. Man weiss, dass unter dem Einflusse des Baryhydrats und der Wärme der Essigäther sich völlig in Essigsäure verwandelt:



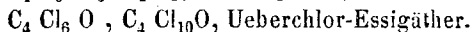
Der zweifach-gechlorte Essigäther von Malaguti verwandelt sich unter dem Einflusse von Wasser und Alkalien völlig in Essigsäure:



Der Ueberchlor-Essigäther verwandelt sich unter dem Einflusse des Wassers in Chloressigsäure:



Wenn es sich nicht läugnen lässt, dass die Essigsäure und die Chloressigsäure Körper seien, die sich gegenseitig entsprechen, so muss man auch erkennen, dass die Reactionen des Essigäthers mit denjenigen der aus demselben durch Einwirkung des Chlors gebildeten Producte die grösste Analogie bewirken zwischen den drei eben angeführten Arten der Zersetzung und zu Gunsten der Ansicht der Bewahrung des Typus des Essigäthers sprechen. In den vorhergehenden chemischen Gleichungen habe ich nur die rohen Formeln hingestellt; aber wie auch die rationelle Formel sein mag, welche man dem Essigäther beilegen wird, so wird man natürlich dieselbe gleichfalls dem Ueberchlor-Essigäther zutheilen müssen. Auf folgende Art können wir dieselbe schreiben:



In diesem Falle wird man annehmen, dass die Essigsäure und die Chloressigsäure präexistiren in ihren Verbindungen, und dass das Wasser allein auf die Basis des zusammengesetzten Aethers einwirke. Diese Hypothese hinsichtlich des Essigäthers verträgt sich auch gut mit der Wirkung der Alkalien auf den freien Aether.

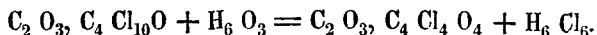
Es würde also von Interesse sein, den Ueberchloräther von Regnault einigen Reactionen zu unterwerfen, um sich zu überzeugen, ob zwischen den Producten der Zersetzung dieses Körpers und denjenigen des gewöhnlichen Aethers eine Analogie statthabe oder nicht.

Man wird vielleicht überrascht sein, zu sehen, dass der Ueberchlor-Essigäther nicht den festen Zustand anzunehmen vermag, während die Chloressigsäure und der Ueberchloräther fest sind. Ausserdem sind auch der Chloroxaläther von Malaguti $\text{C}_2 \text{O}_3$, $\text{C}_4 \text{Cl}_{10}\text{O}$ und der übergechlorte Kohlensäureäther CO_2 , $\text{C}_4 \text{Cl}_{10}\text{O}$ von Cahours, wie bekannt ist, bei der gewöhnlichen Temperatur fest.

Wenn man versucht, diese drei chlorhaltigen Aether sich zu nähern, so findet man keine charakteristische Reaction, welche zwischen ihnen eine Art von Band bilden könnte. So beobachtet man nichts, was vergleichbar wäre der Einwirkung, welche das Kali auf alle Aether der Sauerstoffsäuren ausübt, wobei sich die Säure und der Alkohol regeneriren.

Wenn man die Zersetzungsproducte des Chloroxaläthers von Malaguti betrachtet, so sieht man, dass das Kali unter dem Ein-

flusse des Wassers auf diese Substanz eine eigenthümliche Wirkung ausübt:



Der Chloroxaläther verliert also 6 Atome Chlor, welche durch 3 Atome Sauerstoff ersetzt werden, um eine neue Säure zu bilden.

Der Ueberchlor-Kohlensäureäther von Cahours scheint eine andere Art von Zersetzung zu erleiden.

Muss man hiernach jeden sogenannten zusammengesetzten Aether nicht mehr betrachten als eine Verbindung von Basis und Säure, sondern als ein einfaches Molecül, in welchem man nicht die Präexistenz des Aethers wird annehmen können? Dieses Molecül wird unter dem Einflusse des Chlors Substitutionen erleiden, ohne den Typus zu ändern, so wie es die Analogie der Reactionen zeigt, einestheils zwischen dem Essigäther und seinen Zersetzungsproducten durch das Chlor und anderntheils zwischen dem Oxaläther und seinem Zersetzungsproduct, dem Chloroxaläther. Man ist versucht, diese Ansicht anzunehmen, welche auch von einigen Thatsachen unterstützt wird; aber neue und bestimmtere Versuche sind nothwendig, um diesen wichtigen Punkt aufzuklären. Ich beschränke mich darauf, hier diese Frage aufzustellen, welche vielleicht bei dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft keiner völligen Auflösung fähig sein möchte. In dieser Untersuchung habe ich mir nur zur Aufgabe gemacht, einige neue Thatsachen der Geschichte des Essigäthers hinzuzufügen; diese Thatsachen sind, wenn ich mich nicht täusche, in Uebereinstimmung mit den von Dumas in die Wissenschaft eingeführten theoretischen Ansichten und mit den schönen von Malaguti beobachteten Analogien.

Was die Production des Kohlenstoff-Sesquichlorürs $\text{C}_4 \text{Cl}_{12}$ betrifft, unter dem Einflusse des Chlors auf Kosten des Ueberchlor-Essigäthers, so scheint es mir, dass dasselbe mehr wie das Resultat einer Zerstörung als wie eine wirkliche Substitution angesehen werden muss. Das Kohlenstoff-Sesquichlorür bildet sich in der That unter einer Menge von Umständen. Die holländische Flüssigkeit, der Chlorwasserstoffäther, der Aether, die Valeriansäure u. s. w. können gleichfalls unter dem anhaltenden Einflusse des Chlors diess Product liefern. Die Beständigkeit dieser Sub-

stanz ist ausserdem von solcher Art, dass sie eher den Verbindungen der Mineralchemie als den organischen Moleculen vergleichbar ist.

Schlussfolgerungen.

Die in dieser Abhandlung mitgetheilten hauptsächlichsten Thatsachen führen zu folgenden Schlussfolgerungen:

1) Die anhaltende Wirkung des Chlors auf den Chloressigäther von Malaguti bringt unter dem Einflusse des directen Sonnenlichtes successive verschiedene Verbindungen hervor, welche sich alle durch den Essigäther darstellen lassen, welcher Wasserstoff verloren und dafür eine verhältnissmässige Menge Chlor aufgenommen hat.

2) Das Endproduct der Einwirkung des Chlors auf den Essigäther ist der Ueberchlor-Essigäther $C_8 Cl_{16} O_4$; dieses Product kann gleichfalls durch die Wirkung des Chlors auf den Chloressigäther erhalten werden.

3) Der Ueberchlor-Essigäther zersetzt sich unter dem Einflusse des Wassers oder der wasserhaltigen Alkalien in Chloressigsäure und in Chlorwasserstoffsäure.

4) Der Ueberchlor-Essigäther kann unter dem Einflusse des Chlors seinen Sauerstoff verlieren und sich in Kohlenstoff-Sesquichlorür verwandeln.

XII.

Ueber die optischen Eigenschaften des Salicins, des Phlorrhizins und des Cnicins.

Von

Bouchardat.

(*Compt. rend. T. XVIII. No. 8.*)

In meiner Abhandlung über die optischen Eigenschaften der Pflanzenalkalien (*Annal. de Chim. et de Phys. 3. Série, T. IX. p. 213*) kündigte ich an, dass ich mich in einer der nächsten Mittheilungen mit den unmittelbaren neutralen Grundstoffen,