

Sitzung vom 13. März 1871.

Präsident: Hr. A. Baeyer.

Nach erfolgter Genehmigung des Protocolls der Sitzung vom 27. Februar werden gewählt:

1) als einheimisches Mitglied:

Hr. J. Brühl, stud. chem., Berlin;

2) als auswärtige Mitglieder:

Hr. A. Geuther, Professor, Jena,

„ R. L. Maly, Professor, Innsbruck,

„ Pommerening, Photograph, Prag.

„ von Rad, Dr. phil., Erlangen,

„ M. Saytzeff, Leipzig,

„ Sulzer, Assistent, Stuttgart,

„ Fr. Weil, Ingenieur, Paris, z. Z. Frankfurt a. M.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

Bruno Kerl, Repertorium der technischen Literatur, erste Lief. (Geschenk des Verf.)

Mittheilungen.

67. Oscar Jacobsen: Ueber die Chlorsubstitutionsproducte des Aethers.

(Eingegangen aus Kiel am 9. März 1871; verl. in d. Sitz. v. Hrn. Liebermann.)

Das erste Product der Einwirkung von Chlor auf Aether ist ein wirklicher Monochloräther. Derselbe ist identisch mit der von Wurtz und Frapolli*) durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine alkoholische Aldehydlösung erhaltenen Verbindung, die als Aldehyd-äthylchlorid bezeichnet zu werden pflegt.

Der Siedepunkt des reinen Monochloräthers liegt bei 97—98°.

Mit Natriumäthylat giebt er Acetal. Schwefelsäure zersetzt ihn unter Bildung von Aethylschwefelsäure, Salzsäure und Aldehyd.

Danach muss der Verbindung die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ beigelegt werden.

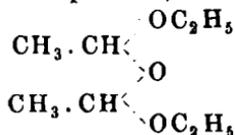
Durch Einwirkung von Wasser wird aus dem Monochloräther neben Salzsäure eine nahe unter 50° siedende Flüssigkeit von der

Zusammensetzung $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$ gebildet, die man — entspre-

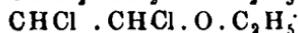
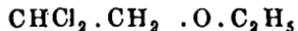
*) Ann. Chem. Pharm. 108, S. 226.

chend der analogen Verbindung des Chlorals als Aldehydalkoholat bezeichnen kann.

Zugleich entstehen Condensationsproducte, von denen das erste zwischen 80 und 84° siedende, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}$ zu sein scheint.

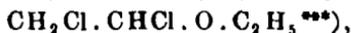


Für den Dichloräther wies Lieben*) bereits nach, dass beide Chloratome in Einer Aethylgruppe enthalten sind, liess aber die Wahl zwischen den drei Formeln:

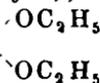


Bei der Behandlung mit Schwefelsäure zersetzt sich der Dichloräther leicht und vollständig in Aethylschwefelsäure, Salzsäure und Monochloraldehyd. Natriumäthylat giebt Monochloracetal, — denn mit diesem ist, wie Lieben**) kürzlich bereits die Vermuthung ausgesprochen, die Verbindung identisch, die er früher als Aethoxylechloräther bezeichnete.

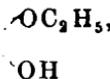
Die richtige Formel für den Dichloräther ist demnach:



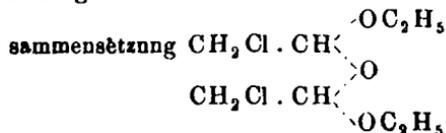
und für das Monochloracetal: $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}$



Durch Einwirkung von Wasser auf Dichloräther entsteht Monochloraldehydalkoholat — $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}$ welches bei 95—96° siedet.



Von den auch hier, namentlich in der Wärme, gleichzeitig entstehenden Condensationsproducten ist das erste noch ohne erhebliche Zersetzung destillirbar. Es siedet bei ungefähr 165° und hat die Zusammensetzung $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}$



Somit entspricht es dem von Glinsky†) beschriebenen Monochloraldehydhydrat $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, dessen Constitution ohne

*) Ann. Chem. Pharm. 146, S. 282.

**) Diese Berichte III. S. 911.

***) Dieselbe Formel ist inzwischen von Abeljanz (diese Berichte 1871, S. 61) aufgestellt worden. Uebrigens ist die Angabe Lieben's durchaus richtig, dass der Dichloräther von Phosphorpentachlorid in der Kälte, oder in mässiger Wärme gar nicht angegriffen wird.

†) Diese Berichte III. S. 870.

Zweifel durch die Formel $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH} \\ \text{OH} \end{array}$ auszudrücken sein wird.

Ein Trichloräther als drittes Substitutionsproduct kann weder durch Einhalten einer bestimmten Temperatur bei der Einwirkung des Chlors rein gewonnen, noch durch fractionirte Destillation abgeschieden werden, da der Dichloräther das höchste Chlorungsproduct des Aethers ist, welches sich noch ohne wesentliche Zersetzung destilliren lässt. Auf einem Umwege kann man sich indess von der Anwesenheit des Trichloräthers überzeugen und von seiner Constitution Rechenschaft geben. Wenn man aus dem über 155° bleibenden Destillationsrückstand des rohen Dichloräthers mittelst Natriumäthylats ein Gemenge gechlorter Acetale herstellt, so gelingt es, aus diesem durch Fractionirung ziemlich reines Dichloracetal abzuschneiden. Ein solches zwischen 180 und 187° übergegangenes Product zeigte einen Chlorgehalt von $37,2$ pCt., während reines Dichloracetal $38,0$ pCt. enthält. Bei seiner Zersetzung mit Schwefelsäure wurde Dichloraldehyd erhalten.

Es folgt daraus mit Sicherheit, dass auf den Dichloräther als nächste Chlorungsstufe ein Trichloräther folgt, dem die Formel $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ertheilt werden muss.

Als Tetrachloräther beschrieb schon Malaguti die Flüssigkeit, welche er durch Einwirkung von Chlor auf Aether bei etwa 90° erhielt.

Ein Tetrachloräther von der Formel $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ *) muss bei der Einwirkung von Schwefelsäure Chloral geben. In der That beobachtete Malaguti**) die Entstehung dieses Körpers, nahm aber irrthümlich an, dass sich das Chloral als secundäres Nebenproduct schon in seinem rohen Tetrachloräther befunden habe.

Wenn bei 90° die Einwirkung des Chlors auf Aether absichtlich nicht bis zu Ende getrieben wird, so erhält man leicht eine Flüssigkeit, welche mit Schwefelsäure sehr erhebliche Mengen Chloral liefert und also einen Tetrachloräther von der obigen Formel als Gemengtheil enthält.

Das wirkliche Endproduct aber jener Einwirkung ist nicht Tetrachloräther, sondern Pentachloräther. Derselbe bildet eine farblose, dickliche Flüssigkeit vom specifischen Gewicht $1,645$. Seine Reactionen zeigen, dass auch hier noch eine Aethylgruppe intact geblieben und seine

*) Mit diesem Tetrachloräther identisch wäre die Verbindung, welche Henry (diese Berichte IV. S. 101) durch Phosphorpentachlorid aus Chloralalkoholat erhalten zu haben angiebt. Sehr unwahrscheinlich ist dabei nur, dass dieser Körper sich mit Wasser, dann gar mit Sodalösung, soll waschen und schliesslich noch wiederholt bei 185 — 190° destilliren lassen, ohne zersetzt zu werden.

**) Ann. Chem. Pharm. 32, S. 21.

Constitution also durch die Formel $C Cl_3 \cdot C Cl_2 \cdot O \cdot C_2 H_5$ auszudrücken ist.

Auf die zweite Aethylgruppe erstreckt sich die Substitution erst unter dem Einfluss des directen Sonnenlichts.

In der Formel $\underbrace{CH_3}_{2.3.4} \cdot \underbrace{CH_2}_{1.5} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3$ bezeichnen nach dem

Vorstehenden die beigefügten Zahlen die Reihenfolge, in welcher die Wasserstoffatome der ersten Aethylgruppe successive der Einwirkung des Chlors verfallen.

Ich bin noch beschäftigt, die Derivate der gechlorten Aether näher zu untersuchen.

88. Hermann Kämmerer: Ueber die Anwendung des Broms statt des Chlors zu analytischen Zwecken.

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Da die Anwendung des Chlorwassers zur Fällung von Mangan, zum Nachweis von Nickel neben Kobalt und in vielen anderen Fällen nicht gut zu vermeiden ist, die leichte Zersetzbarkeit desselben aber häufige lästige Neudarstellung nöthig macht, so habe ich versucht, statt dieses das leicht vorrätbig zu haltende und ohne Mühe darstellbare Bromwasser anzuwenden.

Der Erfolg entsprach meinen Erwartungen vollständig; die Wirkung ist in allen Fällen, in welchen sie auf der Bildung eines unterbromigsauren Salzes beruht, eine weit energischere als die von Chlorwasser, in Uebereinstimmung mit den Resultaten, welche Wöhler, Knop und Hüfner bei Anwendung der unterbromigsauren Alkalien zu einem anderen Zwecke erhielten.

Beispielweise sei erwähnt, dass Mangan unter denselben Bedingungen, unter denen es durch Chlor in der Wärme niedergeschlagen wird, durch Brom schon in der Kälte vollständig gefällt und sehr leicht theilweise zu Uebermangansäure oxydirt wird. Es ist daher zur vollständigen Ausfällung des Mangans auf diese Weise stets nothwendig, nach Zusatz eines Ueberschusses von Brom unter Zusatz von Alkohol zu erwärmen.

Bei einiger Uebung gelingt es sehr leicht, durch directes Eintragen von Brom mittelst einer feinen Pipette die Fällung auszuführen, ohne das Volum der Flüssigkeit zu vergrössern.

Die Nachweisung des Nickels neben Kobalt nach der ausgezeichneten Methode v. Liebig's in cyankalischer Lösung gelingt bei Anwendung von altem oder nicht sehr concentrirtem Chlorwasser häufig nicht gut; das Bromwasser hingegen versagt seine Dienste niemals.