

Zur Kenntniss des Dichloräthers.

Von Dr. **Konrad Natterer.**

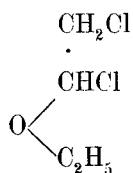
(Aus dem k. k. Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1884.)

Im Folgenden bringe ich eine Reihe von Versuchen, die zum Theil mit meiner in den letzten Jahren vorgenommenen Untersuchung des Monochloraldehyds und seiner Derivate im Zusammenhange stehen.

Verhalten des Dichloräthers beim Erhitzen.

Dem beim Einleiten von Chlor in Äther entstehenden Dichloräther kommt nach den Arbeiten von Lieben, Abeljanz und O. Jacobsen die Constitutionsformel



zu.

Darnach lässt sich dieser Dichloräther als die Äthylchloridverbindung des Monochloraldehyds auffassen und liegt die Möglichkeit vor, dass bei hoher Temperatur Zerfall in diese beiden Componenten eintritt.

Als Dichloräther in einer zugeschmolzenen Glasröhre durch zehn Stunden auf circa 180° erhitzt worden war, fanden sich bloss Äthylchlorid (beiläufig das Volum des angewandten Dichloräthers einnehmend) und schwarze, pechartige Massen vor. — Da ich schon wiederholt beobachtet hatte, dass Monochloraldehyd, das ja hier neben Äthylchlorid entstehen sollte, in Dampfform gegen Hitze viel beständiger ist denn als Flüssigkeit, leitete ich den Dampf von 60 Grm. Dichloräther im Laufe von drei Stunden durch ein auf circa 200° erhitztes, mit Bimsstein-

stücken gefülltes Glasrohr, das auf der anderen Seite mit Kühler und Vorlage verbunden war. Hierbei entwich kein Äthylechlorid aus dem Apparat, im erhitzten Rohr schied sich nichts ab und das Destillat war unveränderter Dichloräther.

Der Dichloräther erleidet also beim Erhitzen seines Dampfes auf circa 200° keine sichtbare Veränderung. Gleichwohl könnte man daran denken, dass bei dieser Temperatur der Dampf des Dichloräthers dissociirt ist in Monochloraldehyd und Äthylechlorid, und dass sich dann beim Erkalten diese beiden Körper wieder vereinigen. — Dass dies nicht der Fall ist, ergibt sich daraus, dass sich Monochloraldehyd mit Äthylechlorid nicht zu vereinen vermag.

Weder bei mehrwöchentlichem Stehenlassen einer in molecularem Verhältniss gemachten Mischung von Monochloraldehyd und flüssigem Chloräthyl noch bei 24stündigem Erhitzen auf 100°, noch endlich beim Durchleiten des Gemenges der Dämpfe von Monochloraldehyd und Äthylechlorid durch ein auf circa 240° erhitztes, mit Bimssteinstücken gefülltes Glasrohr wurde Bildung von Dichloräther beobachtet. Das Äthylechlorid blieb immer intact; das Monochloraldehyd hatte bloss beim Erhitzen seiner Äthylechloridlösung auf 100° durch theilweise Condensation eine geringe Veränderung erlitten, sonst konnte es ebenfalls unverändert zurückgewonnen werden.

Da also der Dichloräther nicht dissociirt, kann beim obigen Versuch (Erhitzen im Rohr auf circa 180°) die Hitze allein die totale Veränderung des Dichloräthers nicht bewirkt haben. Es muss hierbei der Dichloräther als solcher in Reaction getreten sein. Am nächsten liegt anzunehmen, dass Chlorwasserstoff oder Wasser, deren spurenweises Vorhandensein im Dichloräther nicht zu vermeiden ist, Anlass gegeben hat zur vollständigen Verharzung des Dichloräthers und zur Bildung des Chloräthyls.

Chlorwasserstoff wirkt auf Dichloräther nicht ein. Denn man kann durch (am Rückflusskühler) kochenden Dichloräther (Siedepunkt 145°) stundenlang Chlorwasserstoff leiten, ohne dass sich Äthylechlorid entwickelt, und ohne dass der Dichloräther eine ärgere Zersetzung erleidet, als beim Kochen für sich.

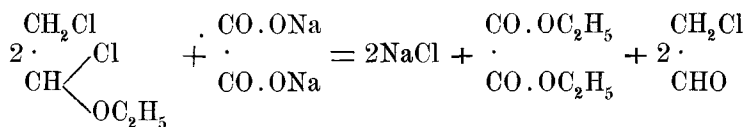
Dass Wasser sehr energisch auf Dichloräther einwirkt, ist bekannt. Es entstehen dabei Chlorwasserstoff, Alkohol und Monochloraldehyd, welch' letzterer jedoch weitere Reactionen eingeht.

Bei dem in Rede stehenden Erhitzungsversuch konnte eine Spur Wasser den ganzen Dichloräther in Äthylchlorid und harzige Massen verwandeln. Nachdem nämlich diese Spur Wasser in dem eben gesagten Sinne reagirt hatte, mussten bei der herrschenden hohen Temperatur sofort neue Mengen von Wasser entstehen, indem einerseits Chlorwasserstoff und Alkohol sich in Äthylchlorid und Wasser umsetzen und andererseits das Monochloraldehyd condensirt wird, wobei sich ebenfalls Wasser bildet.

Die Thatsache, dass sich der Dampf von Dichloräther durch ein auf 200° erhitztes Rohr leiten lässt, ohne eine Veränderung zu erleiden, deutet darauf hin, dass beim Destilliren eines eine Spur Wasser enthaltenden Dichloräthers reiner (wasserfreier) Dichloräther als Dampf weggeht. Damit stimmt überein, dass der Dichloräther beim Kochen am Rückflusskühler und beim Destilliren in ganz gleichem Grade eine geringfügige Zersetzung erleidet. Würde beim Destilliren das schon vorhandene oder sich bildende Wasser überdestilliren, so dürfte sich der im Rückstand bleibende, weiter kochende Dichloräther nicht mehr zersetzen.

Wird der Dampf des Dichloräthers durch ein schwach glühendes Glasrohr geleitet, so findet weitgehende Zersetzung statt. Im glühenden Rohre bilden sich kohlige Massen, das geringe pechartige Destillat enthält etwas Wasser, und es entweichen grosse Mengen von Chlorwasserstoff und von einem (nach dem Waschen mit Wasser) mit leuchtender, blau gesäumter Flamme brennenden Gase.

Es wurde noch auf eine andere Art versucht, vom Dichloräther direct zum Monochloraldehyd zu gelangen, nämlich durch Erhitzen von Dichloräther mit oxalsaurem Natrium. Ich erwartete folgende Reaction:



15 Grm. Dichloräther (2 Moleküle) wurden mit 7 Grm. Natriumoxalat (1 Molekül) vier Stunden am Rückflusskühler auf 110—120° erhitzt, wobei ein schwacher Strom von Chlorwasserstoff wegging. Das Product war dunkel gefärbt und hatte Aldehyd-

geruch; es wurde aus dem Ölbade so lange destillirt, bis die siedende Flüssigkeit zu schäumen und zu stossen anfang. Im Rückstand blieb eine dickliche schwarze Flüssigkeit mit Chlor-natrium. Das Destillat wurde ausfractionirt, wobei Monochloraldehyd (dessen Disulfitverbindung dargestellt wurde), Dichloräther und Monochloracetal erhalten wurden. — Sowohl das entstandene Monochloracetal, als auch die ClH-Entwickelung beweisen, dass die Reaction nicht bloss in der erwarteten Weise verläuft.

Überführung des Monochloraldehyds in Dichloräther und in Monochloracetal.

Die in diesem Abschnitte zu beschreibenden Umwandlungen des Monochloraldehyds wurden durchgeführt mit Hilfe seiner Alkoholverbindung.

Alkoholat des Monochloraldehyds. Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass sich Monochloraldehyd mit Äthylalkohol unter starker Erwärmung und Verdickung vereinigt, trachtete ich zunächst darnach, zu erfahren, ob bei dieser Vereinigung je ein Molecül Monochloraldehyd sich mit einem ganzen oder mit einem halben Molekül Alkohol verbindet; im letzteren Falle würde ein dem Hydrat des Monochloraldehyds $C_2H_4OCl + \frac{1}{2}H_2O$ entsprechendes Alkoholat entstehen.

Bringt man diesen beiden Molekularverhältnissen entsprechend in zwei Röhrechen Monochloraldehyd mit Alkohol zusammen, so erhält man zwei ziemlich gleich dickliche Flüssigkeiten, die auch bei langem Abkühlen mit Eis und Kochsalz nicht erstarren. Ebenso wenig wie durch Krystallisation konnte durch Destillation festgestellt werden, in welchem von den beiden Röhrechen ein einheitlicher Körper vorhanden war; bei Kochtemperatur geht nämlich, wie sich gleich zeigen wird, das Alkoholat des Monochloraldehyds sehr rasch in Monochloracetal über.

Ich habe auch versucht, durch eine, wenn auch sehr rohe Beobachtung der thermischen Erscheinungen bei der Vereinigung von Monochloraldehyd und Alkohol die Frage nach der Zusammensetzung des Alkoholats zu beantworten.

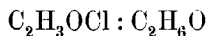
In ein Kölbchen wurden 5 Grm. Alkohol ($\frac{1}{2}$ Molekül) gebracht und dazu unter Kühlung mit Eis und Kochsalz und unter

stetem Umschütteln 17 Grm. reinen, wasserfreien Monochloraldehyds (1 Molekül) tropfen gelassen. Dann wurde das Kölbchen auf Zimmertemperatur (22°) gebracht und in die dickliche Flüssigkeit ein Thermometer eingesenkt. In diese Flüssigkeit, die also zusammengesetzt war nach dem Verhältnisse $1\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl} : \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ und die vielleicht das diesem Verhältnisse analoge Alkoholat des Monochloraldehyds darstellte, wurde nun die dem zweiten halben Alkoholmolekül entsprechende Menge Alkohol (5 Grm.) in zwei Partien zugegeben. Unter raschem Umschütteln wurden zuerst nur 2·5 Grm. Alkohol dazu gegossen, wobei Temperaturerhöhung um 9° stattfand, jedoch die Consistenz der Flüssigkeit sich nicht merklich änderte. Wieder auf Zimmertemperatur erkalten gelassen und die zweiten 2·5 Grm. Alkohol zugesetzt, wobei die Temperatur um $5\cdot5^{\circ}$ stieg und die Flüssigkeit wiederum weder dicker noch dünner wurde. — Ein kleiner Theil (circa 6 Cc.) der so erhaltenen Mischung (1 Molekül $\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl} : 1$ Molekül $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) wurde mit $\frac{1}{4}$ Volumen Alkohol versetzt; die Temperatur erhöhte sich um 5° und die erhaltene Flüssigkeit war viel dünner; bei abermaligem Zusatz von $\frac{1}{4}$ Volumen Alkohol Temperaturerhöhung um 2° .

Es erwärmt sich also eine nach dem Verhältnisse 1 Molekül $\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl} : \frac{1}{2}$ Molekül $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ dargestellte Mischung beim Zusatz von $\frac{1}{2}$ Molekül Alkohol sehr stark, was beweist, dass die Affinität des Monochloraldehyds zu Alkohol durch die dem genannten Verhältnisse entsprechende Alkoholmenge nicht befriedigt war. Es kann also nicht sein, dass sich das Monochloraldehyd bloss in dem Verhältnisse $\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl} : \frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ zu einem Alkoholat zu vereinigen vermag. Aber auch nach dem anderen möglichen Verhältnisse (Molekül zu Molekül) kann die Vereinigung nicht glattweg erfolgen. Es dürfte sich ja sonst wohl eine nach diesem Verhältnisse dargestellte Mischung bei weiterem Zusatz von Alkohol nicht mehr erwärmen. Hiernach und in Überlegung des Umstandes, dass die in den beiden Verhältnissen dargestellten Mischungen gleich dick sind, und dass keine von ihnen erstarrt (für das zweite Alkoholat wäre nach Analogie mit den Chloralalkoholaten Krystallisationsfähigkeit zu erwarten), halte ich es für wahrscheinlich, dass sich Monochloraldehyd mit Alkohol in beiden möglichen Verhältnissen zu vereinigen vermag, und dass

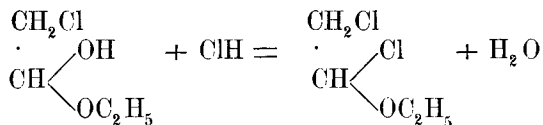
bei dem obigen Versuche zuerst das Halbkoholat (1 Molekül C_2H_3OCl : $\frac{1}{2}$ Molekül C_2H_6O) entstanden ist, das sich dann beim weiteren Zusatz von Alkohol in das zweite Alkoholat (1 Molekül C_2H_3OCl : 1 Molekül C_2H_6O) umsetzte, von welcher Umsetzung jedoch a priori zu erwarten ist, dass sie unter den gegebenen Bedingungen nur theilweise erfolgt, indem zu ihrem vollständigen Eintreten entweder lange Zeit oder Erwärmung oder Zusatz eines Überschusses von Alkohol nothwendig sein dürfte.

Das beim obigen Versuche nach dem Verhältnisse



dargestellte Gemenge besass den scharfen Geruch von Monochloraldehyd. Als circa 5 Cc. davon mit dem halben Volumen Wasser geschüttelt wurden, fand geringe Temperaturerhöhung (um 2°) statt, und es löste sich bei kurzem Schütteln nur wenig. Als jedoch mehr Wasser (circa zwei Volumina) zugegeben wurde und lange Zeit geschüttelt wurde, löste sich Alles bis auf einige Tröpfchen (von Monochloracetal). Diese leichte, aber langsame Löslichkeit in Wasser erinnert sehr an das analoge Verhalten des Chloralalkoholates.

Umwandlung in Dichloräther. Aus dem Alkoholat des Monochloraldehyds kann bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff nach folgender Gleichung Dichloräther entstehen:

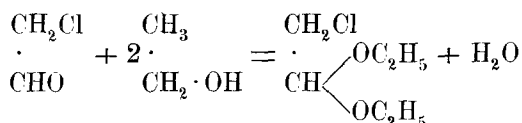


Um eine Reaction des dabei sich bildenden Wassers auf den Dichloräther hintanzuhalten, war nur nothwendig für einen grossen Überschuss von Chlorwasserstoff zu sorgen; denn, wie ich gefunden, wirkt concentrirte Salzsäure auf Dichloräther (bei mittlerer Temperatur) nicht ein.

In die Hauptmenge des obigen Gemenges von Monochloraldehyd und Alkohol, das zum grössten Theil aus der Verbindung $C_2H_4OCl + C_2H_6O$ bestehen sollte, wurde ein rascher Strom von Chlorwasserstoffgas eingeleitet; es trat Absorption des letzteren und Erwärmung ein. Unter Kühlung mit kaltem Wasser wurde mit dem Einleiten von ClH fortgefahren, wobei

sich in der so behandelten Flüssigkeit zwei Schichten bildeten und nach circa einer Stunde der ClH unvermindert hindurchstrich. Nach einer weiteren halben Stunde wurde das Einleiten beendigt, die im Kölbchen abgeschiedene wässrige, respective salzsaure (untere) Schicht abgezogen; dieselbe wog 4·3 Grm. und enthielt, da eine bei 15° gesättigte Salzsäure zu circa 40% aus ClH besteht, ungefähr 2·5 Grm. Wasser, statt 2·2 Grm. (nach der Menge des entsandenen Dichloräthers). Durch die obere Schicht wurde zur Verdrängung des absorbirten Chlorwasserstoffes Kohlensäure geleitet; hiernach wog sie 17·5 Grm. Bei der Destillation ging beinahe Alles von 140°—145°, der Kochtemperatur des Dichloräthers über. Auch dem Geruch nach, sowie nach dem Verhalten gegen Wasser (Erwärmung, Abgabe von ClH, theilweise Lösung) und gegen Barytwasser (siehe unten) erwies sich die erhaltene Flüssigkeit (obere Schicht) als Dichloräther.

Umwandlung in Monochloracetal. Eine Lösung von Monochloraldehyd in Alkohol (in beliebigem Verhältnisse) setzt sich bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur in Monochloracetal um, nach der Gleichung:

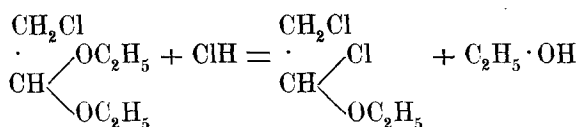


Die Geschwindigkeit und der Grad der Vollständigkeit dieser Umsetzung hängen von den Mengenverhältnissen ab; Gegenwart von etwas ZnCl₂ oder CaCl₂ beschleunigt sehr die Reaction.

Bei höherer Temperatur verläuft die Reaction sehr rasch doch ist auch dann wegen des dabei auftretenden Wassers zur vollständigen Umwandlung von Monochloraldehyd in Monochloracetal ein grosser Überschuss von Alkohol nothwendig.

Umwandlung des Monochloracetal in Dichloräther.

Monochloracetal geht bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff in Dichloräther über nach dem Schema:



Die Reaction verläuft jedoch bei Weitem nicht so glatt, wie die oben beschriebene Einwirkung von ClH auf das Monochloraldehydalkoholat, bei der ebenfalls Dichloräther entsteht; sie erfolgt, zumal bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam und nie vollständig (ein Theil des Monochloracetal bleibt immer unverändert).

Bei 24stündigem Durchleiten von ClH durch kaltgehaltenes Monochloracetal bildet sich Dichloräther, der grösste Theil des Monochloracetals erleidet aber gar keine Veränderung.

Nun wurde der Chlorwasserstoff bei circa 100° einwirken gelassen, und zwar in der Art, dass der entstehende Alkohol gleich entfernt wurde (Alkohol gibt ja mit Dichloräther wieder Monochloracetal).

50 Grm. Monochloracetal wurden in einen Kolben gebracht, der einerseits mit dem ClH -Entwicklungsapparat, andererseits mit einem nach abwärts gekehrten Kühler und einer Vorlage in Verbindung stand. Das Monochloracetal wurde durch eine Stunde mit Chlorwasserstoff gesättigt, wobei Temperaturerhöhung um circa 20° eintrat. Dann wurde der Kolben unter fortwährendem Einleiten von ClH im Ölbad auf $100\text{--}110^\circ$ erhitzt. Als nichts mehr überdestillirte und kein ClH mehr absorhirt wurde, was nach 24 Stunden der Fall war, wurde durch einen Kohlensäurestrom der ClH aus der im Kolben befindlichen Flüssigkeit verdrängt.

Das in der Vorlage angesammelte Destillat (12 Grm.) enthielt neben wenig ClH und Chloräthyl circa 5 Grm. Alkohol und etwas Dichloräther und Monochloracetal.

Der Kolbeninhalt (46 Grm.) wurde wiederholt mit Dephlegmator destillirt, ohne dass eine scharfe Trennung der Producte erreicht wurde; zuletzt waren folgende Fractionen vorhanden: circa 4 Grm. von $130\text{--}140^\circ$, 10 Grm. von $140\text{--}145^\circ$, 12 Grm. von $145\text{--}152^\circ$, 10 Grm. von $152\text{--}160^\circ$.

Schon aus den Siedepunkten, noch mehr aber aus dem Verhalten gegen Kalilauge konnte man entnehmen, dass die aufgezählten Fractionen Gemenge von Dichloräther und Monochloracetal sind (Siedepunkt des Dichloräthers circa 145° , Siedepunkt des Monochloracetals 156.8°).

Die Fraction $140\text{--}145^\circ$ wurde eingehender untersucht.

I. 0·2767 Grm. davon, mit Kupferoxyd bei vorgelegtem Silber verbraunt, lieferten 0·4083 Grm. CO_2 und 0·1688 Grm. H_2O .

II. 0·2644 Grm. gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·3958 Grm. AgCl .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$\text{C}_4\text{H}_8\text{OCl}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}$
Kohlenstoff	40·25	—	33·57	47·21
Wasserstoff	6·79	—	5·59	8·52
Chlor	—	37·02	49·65	23·28

Die gefundenen Zahlen liegen also ungefähr in der Mitte zwischen den Prozentzahlen des Dichloräthers und denen des Monochloracetal.

Darnach bestand die Fraction 140—145° aus beiläufig gleichen Theilen Dichloräther und Monochloracetal. Hiermit stimmt auch das Folgende überein:

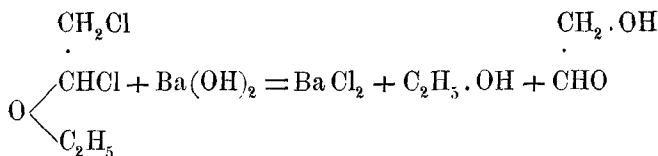
Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge wurde der Dichloräther zerstört, während das Monochloracetal, circa die Hälfte ausmachend, unverändert blieb.

Bei der Behandlung mit Natriumalkoholat, wurde der Dichloräther in Monochloracetal umgewandelt und so aus dem früheren Gemisch beiläufig die gleiche Gewichtsmenge an reinem Monochloracetal erhalten.

Einwirkung von Barytwasser auf Dichloräther.

Dichloräther löst sich in verdünnten Alkalien leicht und vollständig, indem er eine totale, weitgehende Veränderung erleidet. Zur Untersuchung wurde statt der eigentlichen Alkalien Barytwasser verwendet, weil sich das Chlorbaryum relativ leicht entfernen und quantitativ bestimmen lässt.

Bei der Einwirkung von Barytwasser auf Dichloräther könnte nach der Gleichung:



(vielleicht unter vorübergehender Bildung von Monochloraldehyd) Oxyaldehyd¹ entstehen, doch war von vornherein eine weiter gehende Wirkung des Ätzbaryts auf den Oxyaldehyd zu befürchten.

Was das Auftreten von Äthylalkohol betrifft, so verläuft die Reaction wirklich nach obiger Gleichung. Auch das ganze Chlor geht heraus. Überdies aber entsteht eine organische Säure und zwar zum Theil schon beim Zusammenbringen von Dichloräther mit (überschüssigem) Barytwasser, noch mehr beim Stehenlassen der erhaltenen alkalischen Lösung.

Zu einer Lösung von 280 Grm. krystallisirtem Ätzbaryt, in 7 Liter Wasser wurden unter stetem Umschütteln nach und nach 100 Grm. Dichloräther (mit Eis gekühlt) gebracht; hierbei ging der Dichloräther sehr rasch in Lösung und die Flüssigkeit färbte sich anfangs gelb, dann roth.

Die so erhaltene, stark alkalische Lösung wurde mit Schwefelsäure schwach angesäuert, wobei die Rothfärbung verschwand, von BaSO_4 abfiltrirt und auf ein kleines Volum (circa 1 Liter) eindestillirt.

Das erste Drittel des Destillates wurde zur Hälfte destillirt, am erhaltenen Destillat der Vorgang wiederholt u. s. w., bis das letzte Destillat nur mehr circa 200 Cc. fasste; dieses wurde dann mit Pottasche gesättigt, wobei sich eine bedeutende alkoholische Schicht abschied, die abgehoben wurde. Nachdem noch aus der Pottascheschicht, durch Destillation und neuerliches Eintragen von K_2CO_3 ins Destillat etwas Alkohol abgeschieden worden war,

¹ Die Darstellung des Oxyaldehyds wurde auch am Monochloraldehyd selber versucht. Bei mehrtägigem Erhitzen einer Lösung von Monochloraldehydhydrat in 30 Theilen Wasser auf 90°, bildete sich nur sehr wenig ClH und blieb fast das ganze Monochloraldehydhydrat unverändert. Bei dreistündigem Kochen einer eben solchen Lösung mit BaCO_3 ging fast das ganze Chlor heraus (4 Grm. Monochloraldehydhydrat lieferten 3.6 Grm. BaCl_2 statt 4.74) und es entstand neben wenig eines chlorhaltigen Öles ein mit Wasserdampf nicht flüchtiger syrupartiger Körper, der im Vacuum über Schwefelsäure zuerst gummiartig wurde und dann amorph eintrocknete und der, in kaltem Alkohol sehr schwer löslich, sich in Wasser leicht auflöste. Seine wässrige Lösung reducirte ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung; mit Fuchsin-Schwefelsäure gab sie keine Rothfärbung. Für den Oxyaldehyd sind doch wohl andere äussere Eigenschaften zu erwarten.

wurden die vereinigten alkoholischen Schichten mit Pottasche getrocknet und destillirt. Alles ging über von 78° — 80° ; darnach, sowie nach den sonstigen Eigenschaften der destillirten Flüssigkeit, lag Alkohol vor; die Menge desselben betrug 31 Grm., während die angewandten 100 Grm. Dichloräther bei glatter Abspaltung der Äthylgruppe nur wenig mehr ($32 \cdot 2$ Grm.) geben sollten. Sonst war nichts mit Wasserdampf Flüchtiges entstanden.

Dem braunen, caramelartig riechenden Rückstand der Destillation konnte durch Schütteln mit Äther so gut wie nichts entzogen werden. Es blieben also (bis auf den Alkohol) alle entstandenen Producte in einer wässerigen Flüssigkeit beisammen. Durch diese ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse und durch die sonstigen Eigenschaften dieser Producte wurde denn auch, wie sich unten zeigen wird, ihr genaueres Studium unmöglich gemacht.

Dass bei der Einwirkung von Barytwasser auf Dichloräther aus dem letzteren das ganze Chlor herausgeht, wurde auf verschiedene Arten bewiesen.

In obiger Weise wurden 50 Grm. Dichloräther in Barytwasser gelöst. — Ein kleiner Theil der erhaltenen Lösung wurde mit Salzsäure genau neutralisirt und dann am Rückflusskühler 10 Stunden gekocht, wobei sich nur Spuren von Säure (Salzsäure?) bildeten. — Ein anderer, bestimmter Theil wurde mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat gefällt; das Gewicht des so erhaltenen Chlorsilbers entsprach beiläufig der im angewandten, nicht ganz reinen Dichloräther enthaltenen Chlormenge. — Ein anderer, mit dem vorigen gleich grosser Theil der alkalischen Dichlorätherlösung wurde durch Einleiten von Kohlendioxyd und durch Aufkochen vom Barythydrat befreit, dann eingedampft, der getrocknete Abdampfungsrückstand mit Kalk geglüht und in üblicher Weise das Chlor bestimmt. Die so erhaltene Menge AgCl war genau gleich der durch directe Fällung erhaltenen. — Die Hauptmenge der obigen Lösung wurde nach zwei Tagen mit Schwefelsäure genau neutralisirt, vom BaSO_4 abfiltrirt und im Vacuum auf ein kleines Volum (circa 100 Cc.) eindestillirt. Der so erhaltene Destillationsrückstand wurde in einer Schale über Schwefelsäure gestellt; daselbst bildeten sich in reichlicher Menge kleine, tafelförmige Krystalle, die durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und

durch Liegenlassen an der Luft, getrocknet wurden. Diese Krystalle waren fast reines Chlorbaryum und enthielten nur sehr wenig eines organischen Baryumsalzes; ihr Gewicht entsprach annähernd drei Viertel des im Dichloräther enthaltenen Chlors. Die dickliche Mutterlauge dieser Krystalle trocknete bei mehrmonatlichem Stehen an der Luft nur zu einer dicken, zähen Masse ein; im Vacuum über Schwefelsäure erstarrte die letztere vollständig und zwar amorph. Diese amorphe Masse enthielt nach dem Chlorgehalt das noch fehlende Viertel Chlorbaryum und (vielleicht lose damit verbunden) bedeutende Mengen von organischem Baryumsalz und von neutralen organischen Körpern.

Die Bildung von organischer Säure ist wahrscheinlich bedingt durch eine gleichzeitig oxydirende und reducirende Wirkung des Barythydrats auf einen aldehydartigen Körper.

Beim Zusammenbringen des Dichloräthers mit Barytwasser entsteht relativ wenig organische Säure; beim Stehenlassen der alkalischen Flüssigkeit vermehrt sich die Menge derselben sehr bedeutend, und zwar am schnellsten in den ersten Stunden; später verlangsamt sich die Reaction immer mehr und mehr, ohne ein Ende zu erreichen; wenigstens wurde auch nach wochenlangem Stehen eine fortdauernde geringe Abnahme der Menge des freien Alkali wahrgenommen. Beim Kochen der alkalischen Flüssigkeit geht die Säurebildung viel rascher vor sich, doch wurde auch hier kein Stillstand der Reaction erzielt. Als eine in obiger Weise bereitete (sehr verdünnte) Lösung von Dichloräther in Barytwasser, die fünf Tage bei gewöhnlicher Temperatur gestanden, drei Stunden am Rückflusskühler gekocht wurde, wurde durch dabei entstandene organische Säure beiläufig ebenso viel Alkali gebunden, als bei weiterem 14-tägigem Stehen der nicht gekochten Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur geschehen wäre. Bei sechsständigem Kochen eines anderen Theiles der obigen Flüssigkeit wurde noch etwas mehr organische Säure gebildet. Beim letzten Versuch wurde nach dem sechsständigen Kochen das Barythydrat, durch Kohlensäure entfernt und dann Chlor und Baryum bestimmt; die gefundenen Gewichtsmengen standen zu einander im Verhältnisse $\text{Cl} : \text{Ba} = 2 : 1.21$. Dieses Verhältniss drückt also das erzielte Maximum an organischer Säure aus, im Vergleich zu dem (als BaCl_2) vorhandenen Chlor. Bleibt eine

frisch bereitete alkalische Lösung von Dichloräther in Barytwasser bei Zimmertemperatur stehen, so hat sich nach zwei Tagen beiläufig halb so viel organische Säure gebildet, als diesem Maximum entspricht.

Was die entstandenen organischen Körper selbst betrifft, so wurde ihre Untersuchung in verschiedenen Phasen der Reaction unternommen, führte aber zu keinem klaren Resultate, da immer nur amorphe, nicht flüchtige Substanzen zu erhalten waren. Ich will in Kürze einige der angestellten Versuche wiedergeben, da sich aus ihnen doch wenigstens Andeutungen über die Natur der vorliegenden Verbindungen ergeben.

50 Grm. Dichloräther wurden in der oben beschriebenen Weise in überschüssigem Barytwasser gelöst: nach zwei Tagen wurde mit Schwefelsäure genau neutralisirt und auf ein kleines Volum eingekocht; aus dem Rückstand (circa 400 Cc.) wurde zuerst durch Schwefelsäure das ganze Baryum, dann durch Kupferoxydul die Hauptmenge der Salzsäure entfernt; durch Schwefelwasserstoff von etwas gelöstem Kupfer befreit, mit Barytwasser genau neutralisirt, dann mit schwefelsaurem Silber die noch vorhandene geringe Menge Chlorbaryum nahezu vollständig entfernt; hierauf wurde die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit noch weiter eingekocht und dann im Vacuum über Schwefelsäure eindunsten gelassen; es blieb ein dicker Syrup, der in dünnen Schichten schon nach einigen Tagen, bei grösserer Dicke erst nach einigen Monaten zu einer dem Gummi arabicum gleichenden Masse eintrocknete, ohne auch nur Spuren von Krystallisation zu zeigen. Die so erhaltene Masse enthielt, neben einer Spur Chlorbaryum 19%₀ organisch gebundenes Baryum. Beim Verweilen an der Luft wurde die Substanz klebrig und fadenziehend. An Alkohol gab sie nichts ab. Bei Behandlung der wässerigen Lösung mit Kohlensäure entstand kein BaCO_3 ; die wässrige Lösung gab weder mit ammoniakalischer CaCl_2 -Lösung, noch mit Bleizucker, noch mit Kupferacetat einen Niederschlag; mit Silbernitrat entstand ein reichlicher Niederschlag, der sich rasch schwärzte; mit Bleiessig flockiger, weisser Niederschlag. Das Verhalten zu Bleiessig wurde zu einer Trennung benützt; die wässrige Lösung des gummiähnlichen Körpers wurde mit überschüssigem Bleiessig versetzt. Der reichliche Niederschlag wurde in Wasser auf-

geschlemmt mit Schwefelwasserstoff zerlegt, von PbS abfiltrirt, Filtrat eingedampft; der syrupöse Rückstand in Wasser aufgenommen (stark saure Reaction), gab an Äther fast nichts ab und lieferte mit CaCO_3 neutralisirt, beim Wiedereindampfen eine braune, zähe, nichtzerfliessliche Masse. Das Filtrat des Bleiessig-niederschlages mit H_2S behandelt, auf dem Wasserbade eingedampft, gab einen amorphen, zerfliesslichen Rückstand, der am kochenden Alkohol nur wenig eines geschmacklosen Syrups abgab, der Fehling'sche Lösung sehr stark reducirte.

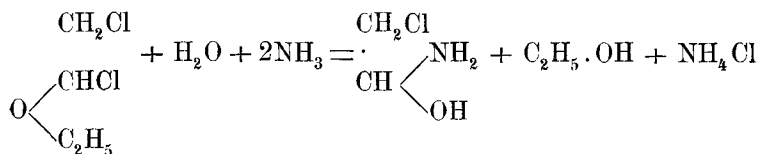
Ein anderes Mal wurde Dichloräther (50 Grm.) in Barytwasser gelöst, die alkalische Lösung fünf Tage stehen gelassen und dann sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht (siehe oben); dann wurde mit CO_2 das überschüssige Barythydrat entfernt und auf ein kleines Volum eingekocht. Ein Theil der so erhaltenen Lösung wurde mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, dann sechs Mal mit dem gleichen Volum Äther ausgeschüttelt; die einzelnen Ausschüttelungen ergaben nur wenig und ziemlich gleich viel: neben Spuren einer flüchtigen Säure eine mit Wasserdampf schwer oder gar nicht flüchtige Säure (vielleicht Glycolsäure). Der andere Theil der neutralen Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, bis sich Krystalle (von Chlorbaryum) auszuscheiden begannen, dann ein Liter absoluten Alkohols zugegeben, damit drei Stunden am Rückflusskühler gekocht und heiss filtrirt; das alkoholische Filtrat wurde inddestillirt, wobei im Rückstand neben etwas Chlorbaryum nur äusserst wenig einer zu einer zähen Masse eintrocknenden organischen Substanz blieb.

Auch durch Reduction der bei der Einwirkung von Barytwasser auf Dichloräther (in verschiedenen Phasen) erhaltenen Producte (mittelst Natriumamalgam) kam man nicht zu fassbaren Körpern, ebenso wenig durch Erhitzen mit Eisessig. Als eine frisch bereitete Lösung von Dichloräther in Barytwasser nach der Neutralisation mit der vor Kurzem von E. Fischer zur Erkennung und Abscheidung von Aldehyden empfohlenen Lösung von Phenylhydrazin versetzt wurde, fiel nach einigen Secunden ein gelber, harziger Niederschlag heraus, dessen Menge sich durch Tage immerfort vermehrte.

Wahrscheinlich wird die Reaction von Barytwasser auf Dichloräther dadurch sehr complicirt, dass der dabei entstehende Aldehyd (Oxyaldehyd) ausser der Oxydation (und Reduction) durch das Barythydrat auch Condensation oder Polymerisation erleidet.

Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Dichloräther.

Nach dem, was über das Verhalten des Dichloräthers gegen Wasser bekannt ist, war zu erwarten, dass beim Zusammenbringen von Dichloräther mit wässerigem Ammoniak Monochloraldehyd entsteht, der sich dann mit Ammoniak additionell verbindet:



20 Grm. Dichloräther wurden nach und nach unter Umschütteln und Abkühlen in einen grossen Überschuss von mit dem gleichen Volum Wasser verdünnter Ammoniakflüssigkeit gegossen; hiebei löste sich der Dichloräther ziemlich rasch, unter Bildung von sehr viel Salmiak. Nach einstündigem Stehen wurde die so erhaltene Lösung mit Äther ausgeschüttelt.

Der ätherische Auszug wurde durch Destillation von der Hauptmenge des Äthers befreit, dann bei gewöhnlicher Temperatur eindunstengelassen; es blieben circa 3 Grm. schön ausgebildeter, tafelförmiger Krystalle; diese Krystalle lösten sich ziemlich leicht in Äther (bis auf etwas Salmiak) und waren fast geruchlos. Wurde ihre wässrige Lösung mit Salzsäure versetzt und gelinde erwärmt, so trat äusserst stark der Geruch von Monochloraldehyd auf; bei nachträglichem Versetzen mit überschüssiger Kalilauge und Kochen färbte sich die Flüssigkeit roth und es trat der Geruch von Ammoniak, zugleich mit einem eigenthümlich basischen auf. Beim Erhitzen am Platinblech schmolzen die Krystalle, alsbald fand Schwärzung und Entwicklung von basisch und zugleich stechend riechenden Dämpfen statt, schliesslich trat starke Verkohlung ein. Wurde eine grössere Menge davon in einem offenen Kölbchen gegen 100° erhitzt, so erfolgte plötzlich

unter starker Erhitzung Ausstossen von weissen Dämpfen und totale Verkohlung. Beim Stehen an der Luft färbten sich die Krystalle braun und nahmen einen Geruch an, der an auf gleiche Weise zersetztes Aldehydammoniak erinnerte. Nach dem Allen waren die erhaltenen Krystalle wirklich die gesuchte Ammoniakverbindung des Monochloraldehyds. Ihre Menge (circa 3 Grm.) blieb leider bedeutend hinter der nach obiger Gleichung zu erwartenden (13·4 Grm.) zurück.

Die mit Äther ausgezogene wässerige, stark ammoniakalische Flüssigkeit gab an Chloroform fast nichts ab. Nachdem sie bei zweitägigem Stehen eine dunkelrothe Farbe angenommen hatte, wurde sie zur Hälfte destillirt. Das stark nach Ammoniak riechende Destillat wurde mit Salzsäure neutralisirt und durch eine Reihe von partiellen Destillationen auf ein kleines Volum gebracht; das letzte Destillat wurde mit Pottasche gesättigt, die abgeschiedene Schicht getrocknet und destillirt; nach dem Siedepunkt (78—80°) etc. war es Alkohol; seine Menge betrug 5·9 Grm., während 6·4 zu erwarten waren. — Der Rückstand der Destillation war dunkelbraun und enthielt harzige Flocken; filtrirt wurde er auf dem Wasserbade eingedampft, der Abdampfungsrückstand enthielt viel Organisches, gab aber an Alkohol nur wenig ab und liess sich auch nach dem Sättigen mit Ätzkali durch Äther fast nichts entziehen. Wahrscheinlich waren hier Producte zugegen, die durch eine weitere Einwirkung von NH_3 und H_2O auf das Monochloraldehyd entstanden sind.

Nun liess ich in etwas anderer Weise Wasser zugleich mit Ammoniak auf Dichloräther einwirken und erhitzte dann das dabei entstehende Monochloraldehyd-Ammoniak mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak auf hohe Temperatur, um zu Endproducten der Reaction von Ammoniak auf Dichloräther, respective auf Monochloraldehyd zu gelangen.

Es wurden 15 Grm. Dichloräther (1 Molekül) in einem Glascolben mit 2 Grm. Wasser (1 Molekül) zusammengebracht und sofort unter Eiskühlung und Umschwenken Ammoniak darüber geleitet; nach einiger Zeit fand sich eine weisse Krystallmasse vor, neben wenig Flüssigkeit (Alkohol und etwas Monochloracetal); nun wurde viel Alkohol zugegeben, unter fortdauerndem Durchleiten von Ammoniak am Rückflusskühler durch drei Stunden

gekocht, wobei sich die Flüssigkeit dunkelroth färbte, von ungelöstem Krystallpulver (bloss Salmiak?) abgegossen, erkalten gelassen und mit Ammoniak gesättigt; dann im Rohr 12 Stunden auf circa 130° erhitzt, wobei sich viel Salmiak in Krystallen abschied; hierauf wurde der gesammte Röhreninhalt in Wasser gebracht, mit Salzsäure angesäuert und zum Theil destillirt (ins Destillat gingen nur Spuren von Monochloracetal); der Rückstand mit viel Ätzkali versetzt, wobei ein reichlicher, flockiger Niederschlag herausfiel, dann partiell destillirt. Das Destillat enthielt nur einige Tropfen einer öligen, pyridinartig riechenden Base; der im Rückstand enthaltene braune, amorphe Niederschlag wurde auf's Filter gebracht, mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Das so erhaltene, in Wasser unlösliche Pulver war fast chloρφrei, löste sich in verdünnter Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure, hatte also basische Natur (Chlorid, Sulphat und Platinchloridverbindung waren amorph, das erstere auch zerfliesslich). Bei schwachem Glühen mit Zinkstaub ging nebst etwas Pyrrol ein wenig eines pyridinartig riechenden Öles weg. Im Vacuum erhitzt, verkohlte die Substanz und es entstand ein geringes Destillat, das nach Geruch, Fichtenspanreaction und nach der an der Luft eintretenden Bräunung Pyrrol war.

Beim Erhitzen von Monochloraldehyd mit alkoholischem Ammoniak entstand der gleiche amorphe Körper von basischer Natur, dessen weitere Untersuchung unterlassen wurde, weil keine Gewähr vorhanden war für seine Einheitlichkeit.
