454. W. Staedel: Ueber Halogensubstitutionsprodukte des Aethans und Aethylens.

XI. Mittheilung.

[Aus dem neuen chemischen Laboratorium in Tübingen.]

(Eingegangen am 8. Septbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der ersten der beiden folgenden kleinen Abhandlungen theile ich die Resultate kurz mit, welche Hr. E. Hahn aus St. Petersburg bei seiner Untersuchung über die Chlorsubstitutionsprodukte des Aethans bis jetzt erhalten hat. Derselbe hat sich zu den nachfolgend beschriebenen Siedepunktsbestimmungen eines Apparates bedient, der eine Modification des von Lothar Meyer beschriebenen Druckregulators darstellt, und welcher gestattet, während des Siedens der Flüssigkeit den Druck beliebig zu variiren oder constant zu erhalten. Eine ausführliche Beschreibung mit Zeichnungen des Apparates ist an die Redaction von Liebig's Annalen zur Veröffentlichung eingesandt worden.

Die zweite Abhandlung ist ein Auszug aus der Dissertation des Hrn. Dr. Julius Denzel und enthält die Beschreibung einer Reihe von Versuchen, welche Hr. Denzel auf meine Veranlassung ausgeführt hat, und welche eine Ergänzung und theilweise Correctur älterer Angaben von mir ergaben. Hr. Denzel hat sich in seiner Dissertation einer Nomenclatur der betreffenden Aethanderivate bedient, welche ich keinen Anstand nehme zu adoptiren. Eine Begründung derselben ist in einer kleinen Abhandlung enthalten, welche gleichzeitig mit der ausführlichen Beschreibung von Darstellung und Eigenschaften der erwähnten Verbindungen an die Redaction von Liebig's Annalen zur Veröffentlichung abgesandt worden ist.

I. Ueber den Hexachlorkohlenstoff von E. Hahn.

Der nach Regnault bei 162° schmelzende Hexachlorkohlenstoff, dessen Schmelzpunkt später Geuther auf 179° corrigirte, siedet, wie in den Lehrbüchern angegeben wird, bei 182°. Neuere Beobachtungen in Betreff dieses Körpers weichen von diesen Angaben nicht unerheblich ab. Nachfolgende Untersuchungen wurden mit einem Hexachlorkohlenstoff gemacht, welcher durch Einleiten von Chlor in Aethylchlorid in hiesigem Laboratorium dargestellt worden war. Die noch feuchte Krystallmasse wurde von der Mutterlauge durch Absaugen auf dem Filter getrennt, getrocknet und zeigte so den Schmelzpunkt bei 169°, während der Siedepunkt von 165° auf 175° stieg. Die Substanz musste folglich, wie sich auch später zeigte, noch unrein sein und wurde deshalb der fractionirten Destillation unterworfen.

Die einzelnen Fractionen wurden auf ihre resp. Schmelzpunkte untersucht und ergaben sich folgende uncorrigirte Werthe:

Fraction	Siedepunkt	Schmelzpunkt
1	165—170°	117°
2	170—173	126
3	173—174	146
4	174—176	162
5	176—178	173

Die einzelnen Fractionen wurden in warmem Aether und Alkohol gelöst, aus dem sie beim Erkalten rasch auskrystallisirten und zeigten jetzt nach Absaugen und Trocknen sämmtlich den gleichen Schmelzpunkt bei etwa 184° (uncorrigirt). — Bei dem Versuch den Siedepunkt zu bestimmen, zeigte sich mehr als vorher die Schwierigkeit, dass die Masse ohne zu schmelzen nach den kälteren Theilen des Siedegefässes hinsublimirte und mühsam mit der Flamme verfolgt werden musste. Es war daraus leicht zu ersehn, dass der Hexachlorkohlenstoff nur unter erhöhtem Druck zum Sieden gebracht werden könne, weshalb man sich des oben erwähnten Druckregulators bediente und das Sieden in einem hohen weithalsigen Fractionirkölbchen, das in einem mit Baumwolle staffirten Glaszylinder steckte, vornahm. Das Thermometer befand sich ganz in Dampf, sodass die Siedepunktsablesung keiner Correction bedurfte. Die Siedepunktsbeobachtungen unter verschiedenen Druckverhältnissen ergaben folgende Resultate:

Mano- meter- stand mm	Barome- terstand auf 0° red. mm	Manome- ter-Ables. auf 0° red. mm	Gesamt- Druck bei 0° mm	Siede- punkt ° C.	Druck über Normal mm	Eutsp. Siedep.- erhöhung ° C.	Druck- Differenzen mm	Siedep.- Differenzen ° C.
+ 41	735.85	40.88	776.73	185.5	16.73	—	11.97	0.9
52	—	51.85	787.70	186.4	27.70	0.9	12.96	0.6
65	—	64.81	800.66	187	40.66	1.5	19.94	1.7
85	—	84.75	820.60	188.7	60.60	3.2	5.85	0.3
89	737.72	88.73	826.45	189	66.45	3.5	13.09	0.6
104	735.85	103.69	839.54	189.6	79.54	4.1	7.88	0.2
112	—	111.57	847.42	189.8	87.42	4.3	24.79	1.2
142	730.74	141.47	872.21	191	112.21	5.5	9.19	0.5
146	735.85	145.55	881.40	191.5	121.40	6.0	11.82	0.9
158	—	157.37	893.22	192.4	133.22	7.4	19.99	0.6
178	—	177.36	913.21	193	153.21	7.5	6.10	0.7
184	—	183.46	919.31	193.7	159.31	8.2	19.94	0.7
204	—	203.40	939.25	194.4	179.25	8.9	24.93	1.1
229	—	228.33	964.18	195.5	204.18	10.0	8.97	0.1
238	—	237.30	973.15	195.6	213.15	11.1	18.90	1.1
257	—	256.20	992.05	196.7	232.05	11.2	7.85	0.3
266	—	265.15	1001.00	197.0	241.00	11.5	4.16	0.4
270	—	269.21	1005.06	197.4	245.06	11.9	4.99	0.4
275	—	274.20	1010.05	197.8	250.05	12.3	11.80	0.2
287	—	286.00	1021.85	198	261.85	12.5		

Diese Tabelle wurde aus drei Beobachtungen zusammengestellt, daher die drei verschiedenen Barometerstände. Dieser unter einem Druck von 16.73 mm über Normal-Druck bei 185.5° siedende Hexachlorkohlenstoff ergab uncorrectirt 183.5—184.5°, mit der Correction nach der Kopp'schen Formel: $[0.00016 a (t-t')]$, 187.51—188.43°. Das bei allen diesen Untersuchungen angewendete Thermometer von Geissler in Bonn zeigte: in schmelzendem Eis genau 0°; in destillirtem siedenden Wasser (bei 742.7 Barom.) 99.7—99.8°; in siedendem Paratoluidin 198°.

Zum zweiten Mal machte man diese Versuche mit Hexachlorkohlenstoff aus der Fabrik von Kahlbaum in Berlin, welcher ein ausserordentlich reines Präparat war und bereits den Schmelzpunkt von 182° hatte. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus ätherischer Lösung ergab er vollkommen übereinstimmende Resultate mit oben besprochener Substanz. Die tabellarisch zusammengestellten Beobachtungen sind gleichfalls in etwas verkürzter Form hier beigefügt:

B e o b a c h t e t :

Barometer-stand mm	Lufttemperatur ° C.	Manometer-stand mm	Siedepunkt ° C.	Entsprechende Differenzen	
				Druck mm	Siedepunkt ° C.
737.5 bei 18.5°	20	+ 310	199	11	0.5
		299	198.5	24	1.2
		275	197	18	0.7
		257	196.3	27	1.3
		230	195	34	1.8
		196	193.2	48	2.2
		148	191	13	0.8
		135	190.2	4	0.2
		131	190	12	1.2
		119	188.8	18	0.8
		101	188	15	0.8
		86	187.2	20	0.9
		66	186.3	11	0.4
		55	185.9	11	0.5
		44	185.5	15	0.5
		30	185		
		+ 287.5 Druck	+ 14 Siedepunkt	1 Druck	+0.054 Siedepunkt
		Gesamtdifferenzen		Durchschnitt entsprechend	

B e r e c h n e t :

Barometer- stand auf 0° reducirt	Manometer auf 0° reducirt	Gesammt- Druck bei 0°	Siedepunkt	Druck über Normal	Entsprech. Siedep.- erhöhung
mm	mm	mm	° C.	mm	° C.
735.23	308.93	1044.16	199.0	284	14
	298.07	1033.30	198.5	273	13.5
	274.05	1009.28	197.0	249	12
	256.20	991.45	196.3	231	11.3
	229.20	964.43	195.0	204	10
	195.63	930.86	193.2	170	8.2
	147.52	882.76	191.0	122	6
	134.53	869.76	190.2	109	5.2
	130.33	865.56	190.0	105	5
	118.63	853.86	188.8	93	3.8
	100.63	835.86	188.0	76	3
	85.63	820.86	187.2	60	2.2
	65.76	801.99	186.3	41	1.3
	54.81	790.04	185.9	30	0.9
	43.85	779.08	185.5	19	0.5
	29.89	765.02	185.0	5	0.0
uncorrigirt				corrigirt	
Schmelzpunkts- Beobachtung		I 185 — 186°		187.71 — 188.75°	
		II 184.5 — 185		186.85 — 187.40	

Bei letzteren Versuchen begann man mit dem stärksten Ueberdruck und liess ihn allmählig abnehmen, bis bei 185° die siedende Flüssigkeit plötzlich erstarrte und dies scheint auch ein Beweis dafür zu sein, dass der Schmelzpunkt des Hexachlorkohlenstoffs, höher liegt als sein Siedepunkt.

Die Beobachtungen I und II des Schmelzpunkts unterscheiden sich dadurch, dass bei I das Thermometer in der Substanz steckte, (welche in ein dünn aufgeblasenes Röhrchen angefüllt war, in das das Thermometer gerade noch hineinpasste), während bei II das oben zugeschmolzene Capillarröhrchen mit der Substanz nach gewöhnlicher Weise am Thermometer befestigt war. Beim langsamen Erkalten erstarrte der Hexachlorkohlenstoff erst bei 120° merklich zu einer fast durchsichtigen Masse, welche aber bei abermaligem Erhitzen in der Nähe des Schmelzpunkts plötzlich zu einer weissen undurchsichtigen Masse erstarrte. Um bei der Schmelzpunktsbestimmung die Kopp'sche Correction (die bei mittlerer Lufttemp. für 200° über 4° ausmacht) möglichst zu umgehen, bediente man sich bei den letzteren Beobachtungen einer ähnlichen Vorrichtung wie beim Siede-Apparate und erhielt mit einer kleineren Correction dieselben Resultate.

II. Ueber Chlorbrom- und Bromsubstitutionsprodukte des Aethans und Aethylens von Julius Denzel.

Die Chlorbromsubstitutionsprodukte des Aethans wurden erhalten durch Bromiren von Chloräthyl und Aethylidenchlorid im Sonnenlichte, ebenso die Bromsubstitutionsprodukte aus Bromäthyl; die Chlorbromäthylene aber durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf die bezüglichen Aethanverbindungen. In allen Fällen wird hierdurch Bromwasserstoffsäure entzogen.

Durch Bromiren von Chloräthyl entstanden folgende Produkte:

1) α -Chlorbromäthan $\text{H}_3\text{C}---\text{CHBrCl}$. Dasselbe stellt eine leicht bewegliche Flüssigkeit dar, deren Siedepunkt bei $84-84.5^\circ$ liegt. 750 mm Bar. und 15° Temp. des Bar. (Bei sämtlichen Siedepunktbestimmungen befand sich das Quecksilber des Thermometers ganz im Dampf.) Das spec. Gew. dieses Körpers ist 1.666 bei 16° . Der Geruch ist angenehm, dem Chloroform ähnlich. Sein Geschmack ist süßlich. Bei einer Temperatur von -20° ist es noch flüssig. Alkoholische Kalihydratlösung wirkt bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerer Zeit ein.

2) α -Chlordibromäthan $\text{H}_3\text{C}---\text{CBr}_2\text{Cl}$ ist ebenfalls eine leicht bewegliche, farblose, klare Flüssigkeit, welche zwischen 123 bis 124° siedet. 753 mm Bar. 16° T. Ihr spec. Gew. beträgt 2.134 bei 16° . Der Geruch erinnert etwas an Terpentinöl. Bei -20° erstarrt sie nicht. Alkoholisches Kali wirkt in der Kälte erst nach $\frac{1}{4}$ stündigem Stehen ein.

3) β -Chlordibromäthan $\text{H}_2\text{BrC}---\text{CHBrCl}$. Sein Siedepunkt liegt zwischen 162.5 und 163° . Es stellt eine klare, farblose Flüssigkeit dar, die bei -20° noch nicht erstarrt. Der Geruch ist minder angenehm, jedoch dem der vorhergehenden Verbindung ähnlich. Sein spec. Gew. ist 2.268 bei 16° . Alkoholisches Kali wirkt sofort ein.

4) α -Chlordibromäthan $\text{H}_2\text{BrC}---\text{CBr}_2\text{Cl}$. Dasselbe siedet zwischen 200 und 201° 735 mm B. 14° T., wobei sich ein kleiner Theil zersetzt. Das Destillat ist etwas gelb gefärbt, wird aber selbst im zerstreuten Lichte nach wenigen Minuten farblos, im Sonnenlichte sofort. Unter vermindertem Drucke, bei einem Barometerstand von 335 mm, destillirt die Flüssigkeit unzersetzt bei $170-171^\circ$. Bei einem Drucke von 285 mm siedet dieselbe bei $165-167^\circ$. Ihr spec. Gew. ist 2.602 bei 16° . Bei -20° ist die Verbindung noch flüssig. Alkoholisches Kali wirkt sofort ein, wie auch auf die noch höher bromirten Körper.

5) α -Chlortetrabromäthan $\text{HBr}_2\text{C}---\text{CBr}_2\text{Cl}$ ist ein fester, krystallisirter, farbloser Körper, dessen Schmelzpunkt zwischen 32 und 33° liegt. Sein Siedepunkt liegt zwischen 200 und 205° unter einem Drucke von 285 mm. Da das unter einem Drucke von 735 mm bei

201° siedende Chlortribromäthan, unter einem Drucke von 285 mm bei 165—167°, also um etwa 35° niedriger siedet, so kann angenommen werden, dass das bei einem Barometerstande von 285 mm bei 200—205° siedende Chlortetrabromäthan unter einem Drucke von 735 mm um 35° höher, also bei 240° siedet. Sein spec. Gew. ist 3.366 bei 16°.

Chlorpentabromäthan ist jetzt noch nicht dargestellt.

Durch Bromiren von Aethylidenchlorid wurden nachstehende Verbindungen erhalten:

1) α -Dichlorbromäthan $H_3C---CBrCl_2$. Dasselbe stellt eine klare, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, deren Siedepunkt zwischen 98 und 99° liegt. 758 mm B. 16° T. Das spec. Gew. ist 1.752 bei 16°. Bei -20° bleibt der Körper flüssig. Alkoholisches Kali wirkt bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerer Zeit ein.

2) α -Dichlordibromäthan $H_2BrC---CBrCl_2$. Durch die Destillation wird es als eine gelb gefärbte, zwischen 176 und 178° übergehende Flüssigkeit erhalten, welche am Lichte rasch wieder farblos wird, bei -20° nicht erstarrt und bei 16° ein spec. Gew. von 2.270 besitzt.

3) α -Dichlortribromäthan $HBr_2C---CBrCl_2$ ist eine zwischen 215—220° siedende, bei -20° noch nicht erstarrende, öltartige Flüssigkeit, welche später mit Hilfe einer grösseren Quantität noch genauer untersucht werden wird.

Nachstehende Aethylene wurden aus den seither beschriebenen Aethanen dargestellt:

1) α -Chlorbromäthylen $H_2C===CBrCl$ wird erhalten, wenn man α -Chlordibromäthan und alkoholisches Kali zu gleichen Molekülen auf einander einwirken lässt. (Dieses Verhältniss ist natürlich für sämtliche Darstellungen beibehalten.)

Die Reaction geht langsam vor sich. Etwa nach Verfluss von 10—15 Minuten beginnt die Ausscheidung des Kalisalzes. Um rascher zum Ziele zu kommen, erhitze man das Gemenge am aufgerichteten Kühler eine Stunde lang, wobei sich die Ausscheidung stetig vermehrte.

Die erkaltete Flüssigkeit wurde abfiltrirt, das Kalisalz mit Alkohol ausgewaschen und die Flüssigkeit wiederum gekocht, wodurch sich abermals eine Ausscheidung bemerklich machte. Nach Verfluss einer weiteren Stunde war die Reaction vollendet. Das erhaltene Kalisalz war chlorfreies Bromkalium. Die neue Verbindung wurde durch Wasser ausgefällt und mit Chlorcalcium getrocknet, wobei sich ein fester Körper ausschied. Durch fractionirte Destillation wurde eine zwischen 62 und 63° (750 mm Bar. 18° T.) siedende, wasserhelle Flüssigkeit erhalten, welche fortwährend ein weisses Pulver absetzte. Nach einigen Tagen schien die Ausscheidung aufzuhören. Als man aber die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit abdestillirte, verwandelte

sich das Destillat sehr rasch in den amorphen, weissen Körper, welcher sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, zersetzt.

Lässt man auf β -Chlordibromäthan alkoholisches Kali einwirken, so tritt eine Reaction momentan ein, so dass sich die Flüssigkeit erwärmt. Das hierbei entstehende Chlorbromäthylen ist mit dem vorhin beschriebenen identisch. Sein Siedepunkt ist ebenfalls 62° . Die Polymerisation tritt sofort ein.

2) α -Chlordibromäthylen $\text{HBrC}::\text{CBrCl}$ entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf α -Chlortribromäthan. Das Bromkalium scheidet sich sofort ab. Das erhaltene Produkt ist eine klare, farblose, zwischen 141 und 142° (734 mm B. 18° T.) siedende Flüssigkeit, die sich nicht polymerisirt, wenigstens nicht fest wird. Ihr spec. Gewicht beträgt 2.275 bei 16° . Der Geruch ist dem des α -Chlorbromäthylens ähnlich. Die Augen werden weniger gereizt. Bei -20° erstarrt die Flüssigkeit nicht.

3) α -Dichlorbromäthylen $\text{HBrC}::\text{CCl}_2$ wurde aus α -Dichlordibromäthan wie die übrigen Aethylene erhalten. Dasselbe stellt eine wasserhelle, zwischen 114 und 116° siedende Flüssigkeit dar (740 mm Bar. 17° T.), deren spec. Gew. 1.906 bei 16° beträgt. Bei -20° erstarrt sie nicht.

4) α -Dichlordibromäthylen $\text{Br}_2\text{C}::\text{CCl}_2$ konnte der geringen Menge wegen nicht genau untersucht werden, um so weniger, als dieser Körper bei gewöhnlicher Temperatur nicht fest ist. Bestimmt kann über demselben nur angegeben werden, dass sein Siedepunkt über 160° liegt (wahrscheinlich bei ungefähr 194°) sowie, dass er bei -20° fest ist.

Durch Bromiren von Bromäthyl, zwischen 38 und 39° siedend, wurden erhalten:

1) α -Dibromäthan $\text{H}_3\text{C}::\text{CHBr}_2$, welches zwischen 109 und 110° (751 mm B. 13° T.) siedet.

2) α -Tribromäthan? $\text{H}_3\text{C}::\text{CBr}_3$ zwischen 187 und 188° (721 mm B. 15° T.) siedend.

455. Otto Klein: Ueber die Verbindungen organischer Basen mit Quecksilberchlorid.

[XII. Mittheilung von W. Staedel aus d. neuen chem. Laborat. in Tübingen.]
(Eingegangen am 8. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im weiteren Verlauf seiner Untersuchungen über die Verbindungen organischer Basen mit Quecksilberchlorid hat Hr. Otto Klein zunächst das Dimethylanilin in Angriff genommen. In der Unterstellung, dass diese tertiäre Base mit Quecksilberchlorid nur eine additionelle Verbindung, bestehend aus 1 Mol. HgCl_2 und 2 Mol.