ANNALEN DER PHARMACIE.

XXII. Bandes drittes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Untersuchungen über das Jodoform, Chloro- Jodoform (protojodure de carbone), Bromo- Jodoform (bromure de carbone) und das Sulfoform.

von *A. Boucharlat*.

Der Entdecker des Jodoforms, Serullas, hatte dasselbe Perhydriodure de carbone ¹⁾ genannt, und obgleich nach Mitscherlich's späterer Analyse diese Verbindung keinen Wasserstoff enthalten soll, so ist seitdem die wahre Zusammensetzung derselben durch Dumas festgestellt worden, wonach das Jodoform eine der Ameisensäure entsprechende Verbindung ist, in welcher der Sauerstoff durch sein Aequivalent Jod ersetzt ist. Die Formel für das Jodoform ist demnach $C_2 H_2 J_6$, während wir über die Natur einer andern Verbindung, welche Serullas ebenfalls entdeckt, und Protohydriodure de carbone genannt hat, noch nicht in gleicher Gewissheit sind.

Man hat für die Darstellung des Jodoforms verschiedene Methoden angegeben, welche jedoch meist

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. Tom XXII, 72 und T. XXV, 344

(Annal. der Pharm. XXII. Bds. 2. Heft.)

von Serullas herrühren, der es zuerst erhielt, indem er Kalium, oder Kalium und Antimonium-Amalgam mit geistiger Jodtinctur zusammenbrachte, oder Jodchlorür mit geistiger Kalilösung, und endlich fand, dass man es leicht durch Vermischen von Jodtinctur mit geistiger Kalilösung bis zur vollständigen Entfärbung erhalten könne. Er verwendete hierzu einen Alkohol von 35° (Cartier?).

Die grosse Menge Alkohol, welche hier zur Auflösung des Jodes und des Kalis erforderlich ist, macht diese Methode etwas kostspielig¹⁾, wesshalb die Mittheilung der von Bouchardat neuerdings aufgefundenen wünschenswerth seyn mag. Er sagt, dass der Alkohol nicht die angeführte Stärke besitzen muss, und dass die Gegenwart einer geringen Menge desselben hinreicht, um die Bildung von jodsaurem Kali zu verhindern. Man trägt desshalb abwechselnd und bei beständigem Umrühren kleine Portionen Jod und wässriger Kalilösung in den Alkohol, wodurch allzugrosser Erhitzung vorgebeugt wird. Auf 1 Kilogramm Jod sind nur 8 Unzen Alkohol erforderlich, indem sich dasselbe wegen der Bildung von Jodkalium in der schwachen alkoholischen Flüssigkeit leicht auflöst. Das Jodoform setzt sich beim Erkalten vollständig ab, wird mit Wasser wegen anhängenden Jodkaliums gewaschen, und aus kochendem Alkohol in schönen gelben Blättchen krystallisirt erhalten. Auf diese Weise wurden aus 1 Kilogramm Jod 192,52 Grammen Jodoform gewonnen und der Rückstand entweder auf Jod oder Jodkalium benutzt. Die Theorie der hier stattfindenden Zersetzung ist ziemlich verwickelt. Serullas,

¹⁾ Ueber leichte und wohlfeile Darstellung des Jodoforms aus wässriger Lösung von kohlensaurem Kali und Jodtinctur siehe *Annal. d. Pharm.* XIX. pag. 12.

der durch Mitscherlich veranlasst, die Formel $C_4H_{12}O_2$ für diese Verbindung annahm, war der Meinung, dass hier ausser seinem Perjodure de carbone (Jodoform) noch jodsaures Kali und Jodkalium gebildet werde. Mitscherlich aber, der die Abwesenheit des jodsauren Kali's bewies, nahm an, dass, sobald beide Lösungen zusammenkommen, das Jod mit Kalium sich zu Jodkalium verbinde, und der hier frei werdende Sauerstoff den Alkohol so zerlege, dass er einen Theil seines Wasserstoffes zu Wasser oxydirt, während der Kohlenstoff des Alkohols mit einem andern Theile Jod sich zu Jodkohlenstoff (CJ_2) verbinde. Man kann diess an folgender Formel deutlich machen:

Da wir aber seitdem erfahren haben, dass in dem Jodoform Wasserstoff enthalten ist, so muss diese Formel dahin geändert werden:

Die Erfahrung lehrt jedoch, dass diese Formel nicht richtig seyn kann, denn erstlich erhielt man bei weitem weniger als die berechnete Menge Jodoform, wie sehr man auch einen Ueberschuss an Kali, der das Jodoform im Entstehen zersetzen würde, vermeidet: ferner tritt nicht aller Kohlenstoff des Alkohols in das Jodoform ein, sondern es wird gleichzeitig ameisensaures Kali gebildet, und endlich ist die Bildung des Jodoforms immer noch mit der von Essigäther ¹⁾ begleitet. Hieraus ging nun her-

¹⁾ Es ist kein Versuch angeführt, der beweist, dass Essigäther hier das intermediäre Product ist. Die Formel $C_4H_8O_2$ ist zugleich die des Aldehyds, welches bekanntlich immer da gebildet wird, wo dem Weingeiste auf irgend eine Weise Wasserstoff entzogen wird.

vor, dass die erste Einwirkung des Jodes auf Alkohol darin besteht, dass anfänglich Essigäther, Jodkalium und Wasser gebildet werden, nach folgender Formel:

Dumas sagt, dass die Einwirkung des Chlors auf Alkohol schon an und für sich, ohne die Mitwirkung eines Alkalis, bei der Darstellung des Chlorals Essigäther erzeuge.

Nehmen wir nun an, dass dasselbe Product auch in dem vorliegenden Falle vorerst gebildet wird, so entstehen daraus durch die Einwirkung von neuen Mengen Jod und Kali, Jodoform, ameisensaures Kali, Wasser und Jodkalium, nach folgender Formel:

Aus dieser Formel liessen sich alle Thatsachen bei der Darstellung des Jodoforms erklären, wenn nicht die, dass bei der Darstellung immer bedeutend weniger erhalten wird, als die Theorie anzeigt. Bei folgender Veränderung derselben stimmt jedoch die Theorie mit dem Versuch ziemlich nahe überein:

Hiernach berechnet müsste ein Kilogramm Jod 194 Grammen Jodoform geben, was nicht bedeutend verschieden ist von 192,55 Grammen, welche nach dem oben angeführten Verfahren aus 1 Kilogramm Jod erhalten wurde.

Statt Alkohol kann man auch Aether und Essigäther zur Darstellung des Jodoforms verwenden, deren letzterer eine grössere Ausbeute gewährt. Das Aceton, welches bekanntlich Chloroform in grösserer Menge als der Alkohol liefert, giebt unter obigen Umständen kein Jodoform.

Mit seinem gleichen Gewichte rothen Quecksilberoxydes gemischt, zersetzt sich das Jodoform bei Anwendung der geringsten Wärme unter bedeutender Wärmeentwicklung äusserst rasch; es bildet sich mit Ameisensäure gesäuertes Wasser, Kohlensäure und ein Gemenge von einfachem und doppeltem Jodquecksilber.

Die grosse Menge Jod, welche hier mit Kohlenstoff und Wasserstoff verbunden ist, was eine Assimilation durch den thierischen Organismus erleichtert, würden das Jodoform gewiss zum innerlichen Gebrauche in der Medizin empfehlen, da es sich überdiess in Form angenehmer Pastillen und Pillen verabreichen lässt.

Chloro-Jodoform.

Diese Verbindung wurde von Serullas entdeckt und von ihm Protohydriodure de carbone genannt. Auch hier folgte der Entdecker Mitscherlich's späteren Beobachtungen, wonach dasselbe keinen Wasserstoff enthält, und betrachtete sie als ein Protojodure de carbone, bestehend aus einem Atom Jod und einem Atom Kohlenstoff.

Man erhält das Chloro-Jodoform, wenn Chloroform mit Phosphorchlorid, oder mit den Chlorüren von Quecksilber, Blei und Zinn erwärmt wird. Gleiche Theile doppelt Chlorquecksilber und Jodoform werden in einer kleinen Retorte erhitzt, worauf eine schön dunkelroth gefärbte Flüssigkeit übergeht, welche man mit Kalilösung entfärbt, sodann mit Schwefelsäure in Berührung bringt, worin sie zu Boden sinkt, und hierauf durch nochmalige Destillation für sich vollkommen rein erhalten wird.

Sie stellt dann eine schwach gelbliche, an der Luft sich rosenroth färbende Flüssigkeit dar, von aromatischem

Geruch und süßem Geschmack, dem Chloroform sehr ähnlich, von welchem es sich jedoch durch sein grösseres specifisches Gewicht = 1,96 wesentlich unterscheidet.

Mit concentrirter Kalilösung zersetzt es sich, besonders, wenn es in ein wenig Alkohol gelöst wurde, viel leichter als das Chloroform in Chlor- und Jodkalium und aneisenensaures Kali.

Man schien demnach hier ein Gemisch von Chloroform, Jodoform und Jod vor sich zu haben, und überzeugte sich auch durch einen Versuch, dass das Chloroform diese beiden Körper zu einer ebenfalls schön rothen Flüssigkeit, aufzulösen vermag. Beim Erkalten scheidet sich das Jodoform jedoch grösstentheils wieder ab; das Jod wird durch Kali vollständig hinweggenommen, und auf keine Weise kann eine Flüssigkeit erhalten werden, die nach der Reinigung mit Kali in der Schwefelsäure zu Boden sinkt. Aus den Zersetzungsproducten des Chloro-Jodoforms scheint vielmehr hervorzugehen, dass man hier mit einer dem Chloroform analog zusammengesetzten Verbindung zu thun habe, welche gleichzeitig Chlor und Jod enthält, in Verhältnissen deren Ausmittlung hier die hauptsächlichste Aufgabe ist. Die Verbindung wurde desshalb in eine am Ende verschlossene, mit reinem Aetzkalk gefüllte Röhre gebracht, und indem man den Kalk zum Glühen erhitzte, unter den erforderlichen Vorsichtsmaassregeln in Chlor- und Jodcalcium zersetzt. Letztere wurden in Chlor- und Jodsilber verwandelt, durch Ammoniak getrennt, und geschmolzen gewogen. Drei Versuche gaben folgende Resultate:

	I.	II.	III.
Jodsilber	0,362 . .	0,690 . .	0,252
Chlorsilber	0,550 . .	0,670 . .	0,251
für 100 giebt diess:			

	I.	II.	III.
Jodsilber	50,83 . .	50,73 .	49,15
Chlorsilber	49,15 . .	49,27 .	50,87

was mit folgenden theoretischen Verhältnissen sehr gut übereinstimmt:

1 At. Jodsilber	=	2931,106 . .	50,57
2 At. Chlorsilber	=	2888,316 . .	49,65
		<u>5819,422</u>	<u>100,00.</u>

Obgleich bei der so genauen Zersetzung des Chloro- Jodoforms in ameisensaures Kali, Chlor- und Jodkalium eine Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes überflüssig erscheinen möchte, so wurde sie doch unter Befolgung der von Liebig und Dumas angegebenen Vorsichtsmaassregel ausgeführt.

2,01 Substanz gaben 0,43 Kohlensäure und 0,90 Wasser, was für 100 giebt:

Kohlenstoff	6,01
Wasserstoff	0,50
Chlor und Jod	<u>93,49</u>
	<u>100,00</u>

1,00 Substanz gab 0,204 Kohlensäure und 0,47 Wasser, wonach in 100 Theilen sind:

Kohlenstoff	5,98
Wasserstoff	0,52
Chlor und Jod	<u>93,50</u>
	<u>100,00</u>

Diese Resultate weisen augenfällig auf folgende Zusammensetzung des Chlorojodoforms hin. C H Cl₂ J, welche auf 100 herechnet, folgende, mit den Analysen nahe zusammenfallende Zahlen giebt:

C	76,52	5,82
H	6,25	0,47
Cl ₂	442,650	55,67
J	<u>789,145</u>	<u>60,04</u>
	<u>1514,568</u>	<u>100,00</u>

Zu allen vorstehenden Analysen war ein Chlorojodoform verwendet worden, welches vermittelt der Einwirkung von Chlorphosphor auf Jodoform dargestellt war, und worin demnach Chlor und Jod in bestimmten Atomverhältnissen nachzuweisen sind. Anders verhält es sich mit der in Schwefelsäure untersinkenden Verbindung, welche man erhält, wenn doppelt Chlorquecksilber mit Jodoform sich zersetzt, gleichviel, ob von ersterem die gleiche Menge, oder das 2 oder 4 fache verwendet wird.

Die Analyse dieser Flüssigkeit gab folgende von den obigen höchst verschiedene Zahlen:

	I.	II.	III.
Jodsilber	0,61 . .	0,18 . .	0,30
Chlorsilber	1,62 . .	0,46 . .	0,79

deren entsprechende Procente sind:

	I.	II.	III.
Jodsilber	27,36 . .	28,12 . .	27,52
Chlorsilber	72,64 . .	71,88 . .	71,48

Obleich diese Zahlen keiner rationellen Formel entsprechen, so zeigen doch alle vergleichend angestellten Versuche darauf hin, dass man es hier nicht mit einem blossen Gemenge von Chloroform und Jodoform zu thun habe, sondern mit einer bestimmten Verbindung, deren Bestandtheile auf eine eigenthümliche Weise verbunden sind. Es scheint demnach gewiss, dass das Jod durch Chlor in veränderlichen Verhältnissen ersetzt werden kann, um eine gleichartige Verbindung darzustellen, Wir finden, dass CH (Kane's Formyl $= \text{C}_2\text{H}_2$?) die Basis der Ameisensäure sich mit drei Atomen des elektronegativen Elementes Chlor oder Jod verbindet. Beide ersetzen sich, wie diess bei isomorphen Körpern überhaupt statt findet, ähnlich wie das Eisenoxyd die Thonerde in veränderlichen Verhältnissen ersetzt, und die Arseniksäure in unbestimmten Mengen die Phosphorsäure vertritt.

Man kann hier von Isomorphismus in organischen Verbindungen reden, die obgleich nicht krystallinisch, doch durch hinlänglich hervorstechende Eigenschaften an einander gereiht sind.

Bromo-Jodoform.

Dieser Körper ist von Serullas entdeckt und zuerst Hydrocarbure de Brome und später Bromure de carbone genannt worden. ¹⁾ Er entsteht, wenn Brom und Jodoform zusammengebracht werden. Es ist in diesem Falle nicht nöthig einen Ueberschuss von Brom zu nehmen, um das abgeschiedene Jod in Jodbrom zu verwandeln, sondern man kann es durch Absetzen oder Kalilösung entfernen. Man reinigt die Verbindung wie das Chlorojodoform, mit welchem es grosse Aehnlichkeit besitzt. Vom Bromoform, für welches man leicht geneigt seyn könnte diese Flüssigkeit anzusehen, unterscheidet sie sich durch ihre Zersetzungsproducte, worunter Ameisensäure, Brom- und Jod-Kalium.

Man sollte denken, dass durch Anwendung von überschüssigem Brom das Jodoform in Bromoform zu verwandeln sey. Dieses ist nicht der Fall, sobald das Bromo-Jodoform gebildet ist, hört die Action des neu hinzugefügten Bromes auf, welches sich zwar leicht darin auflöst, ohne jedoch eine Spur Jod weiter abzuschcheiden.

Die Analyse dieser Verbindung wurde ebenfalls durch glühenden Aetzkalk bewerkstelligt. Eine genaue Bestim-

¹⁾ Ann. d. Chim. et d. Phys. tom. XXXIV u. XXXIX.

254 *Boucharlat, Untersuchungen über das Jodoform etc.*

der Verhältnisse des Broms und Jodes ist jedoch sehr schwierig, da sich Jod- und Bromsilber durch Ammoniak nicht genau trennen lassen.

Die folgenden Zahlen sind aus drei Versuchen, in welchen alles aufgeboten wurde, um möglichst genaue Resultate zu erhalten:

	I.	II.	III.
Jodsilber	0,305 . .	1,684 . .	0,662
Bromsilber	0,120 . .	0,645 . .	0,510
für 100 giebt diess folgende Zahlen:			
Jodsilber	71,60 . .	72,50 . .	68,11
Bromsilber	28,40 . .	27,70 . .	31,89
	<u>100,00</u> . .	<u>100,00</u> . .	<u>100,00</u>

Die Versuche 1 und 2 stimmen mit folgender Formel ganz gut überein:

2 At. $J_2 Ag$	5362,212 . .	71,86
1 At. $Br_2 Ag$	2329,915 . .	28,44
	<u>8192,125</u> . .	<u>100,00</u>

Demnach wäre die Formel des Bromo-Jodoforms $C H J, Br$, obgleich es sehr wahrscheinlich ist, dass bei dieser Verbindung dasselbe statt finden kann wie bei dem Chloro-Jodoform, dass nämlich beide electronegative Bestandtheile in unbestimmten, veränderlichen Verhältnissen sich ersetzen können.

Sulfoform.

Die Bedingungen der Entstehung dieser Verbindung wurden auf verschiedene Weise zu geben versucht, ohne von Erfolg gekrönt zu seyn. Geistige Kalilauge mit Schwefel gekocht, Jodoform mit einem höhern Schwefel-Kalium

erwärmt, Chloroform mit Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium, ameisensaurer Kalk und Schwefelealcium, sind theils ohne gegenseitige Reaction, theils werden sie zersetzt ohne das verlangte Product zu liefern.

Ein Gemenge von 60 Theilen rothen Schwefelquecksilbers mit 20 Jodoform aus einer kleinen Retorte vorsichtig destillirt, lieferten Jodquecksilber, mit etwas Jodoform vermischt und eine kleine Menge einer orangegelben Flüssigkeit. Diese ist schwer, ölig, in Schwefelsäure untersinkend, in Alkohol und Aether löslich. Sie besitzt einen süßlichen aromatischen Geschmack (welcher auch dem Chloro- und Jodoform angehört) und einen zugleich schwefligen und aromatischen Geruch. Von der Schwefelsäure wird sie nach und nach zersetzt und Alkalien zerlegen sich damit in ameisensaures Salz und Schwefelalkali.

Die letztere Reaction spricht dafür, diesen Körper als Sulfoform anzusehen, obgleich eine genaue und quantitative Analyse desselben, wegen Mangel an Substanz noch nicht angestellt werden konnte. Die Ausbeute bei der Darstellung ist höchst gering, so dass auf 100 Theile Jodoform nur ein Theil der nicht gereinigten Verbindung erhalten wird. Es scheint jedoch, als hielt dieselbe noch etwas Jod zurück und vielleicht wäre durch den Namen Sulfo-Jodoform ihre Natur besser bezeichnet.

Es ist wahrscheinlich, dass sich den obigen entsprechenden Verbindungen des Arsens und Phosphors darstellen lassen, wenn ihre Quecksilber-Verbindungen mit Jodoform erwärmt werden.

Eine Cyanoform ist noch nicht dargestellt. Cyanometalle mit Chloroform für sich oder in Lösungen erhitzt, zersetzen sich nicht. Jodoform mit Cyanquecksilber

erhitzt, giebt unter lebhafter Reaction weisse Krystalle von Jodcyan mit Jodquecksilber vermengt.

Die Vermuthung, dass das Cyanoform ein Bestandtheil des ungereinigten Bittermandelöls seyn könne, ist durch den Versuch nicht bestätigt worden.

Die Resultate vorliegender Untersuchung kurz zusammengestellt sind folgende:

1°. Zur Darstellung des Jodoforms kann eben sowohl schwacher als starker Alkohol verwendet werden.

2°. Wenn Jod auf geistige Kalilösung einwirkt, so wird vorerst Essigäther gebildet. Bei fortschreitender Zersetzung entstehen auf ein Atom Jodoform, anderthalb Atom Ameisensaures Kali.

3°. Aether und Essigäther können mit Vortheil zur Darstellung des Jodoforms statt Alkohol verwendet werden, nicht aber Aceton.

4°. Der von Serullas unter dem Namen Protojodure de carbone beschriebene Körper enthält Wasserstoff und Chlor; er ist ein Chloro-Jodoform von folgender Zusammensetzung $C\ H\ J\ Cl_2$.

5°. In den Verbindungen dieser Klasse kann das Jod durch Chlor in unbestimmten Verhältnissen ersetzt werden, wie diess bei den isomorphen Körpern in unorganischen Verbindungen auch statt findet.

6°. Der von Serullas unter dem Namen Bromure de carbone beschriebene Körper ist ein Bromo-Jodoform mit folgender Formel $C\ H\ J_2\ Br$.

7°. Durch Einwirkung von drei Theilen Schwefelquecksilber auf einen Theil Jodoform erhält man das Sulfoform in Gestalt eines gelben Oeles, welches schwerer ist als Schwefelsäure.

(Journal de Pharmacie Tom. XXIII. pag. 1. Janvier 1857.)