Ueber Siedepunkte der Aethan- und Aethylen-Haloïdverbindungen;

von *A. Sabanejeff*.

(Eingelaufen den 10. November 1882.)

Im Verlaufe meiner Untersuchungen über Acetylderivate*) habe ich zum erstenmal zwei Abkömmlinge desselben, das Tribromäthylen und das Acetylendibromür, in reinem Zustande dargestellt und ihre Siedepunkte von den bis dahin angegebenen auffallend verschieden gefunden. In Folge dieser Correction ergab sich mir eine höchst interessante Gesetzmäßigkeit in den Siedepunktsdifferenzen der Bromderivate des Aethans und Aethylens, die sich bei weiterem Vergleich auch für die übrigen Haloïdderivate dieser Kohlenwasserstoffe als gültig erwies und sich wahrscheinlich auch auf die des Acetylens ausdehnt. In den Arbeiten der verschiedenen Chemiker, die sich mit den Haloïdderivaten des Aethans und Aethylens beschäftigten, sind wiederholt Versuche gemacht worden, mit Hilfe des vorhandenen Materials eine solche Regelmäßigkeit herauszufinden, um darauf gestützt, die Siedepunkte bis jetzt noch nicht dargestellter Körper im Voraus zu bestimmen.

Schon lange ist bekannt, daß die Bromverbindungen höher als die Chlorverbindungen und niedriger als die Jodverbindungen sieden und daß die Siedepunkte der isomeren Körper um so höher liegen, je symmetrischer die Haloïdatome dem Kohlenstoff gegenüber im Molecul vertheilt sind. Man war überzeugt, daß eine constante Differenz in den Siedepunkten existirt; die bisherigen Vergleiche sind jedoch in solcher Weise angestellt worden, daß sich keine Gesetzmäßigkeit ergeben konnte.

*) Diese Annalen 178, 122.

Manche Chemiker glaubten, daß bei den analogen Chlor- und Bromverbindungen die Differenz die gleiche sei, andere, wie z. B. Anschütz *), verglichen einerseits die gesättigten und andererseits die ungesättigten Isomeren mit gleich viel Haloïd-Atomen im Molecul, nahmen hier die gleiche Differenz an und änderten die Siedepunkte in willkürlicher Weise ab, da die Angaben über die Siedepunkte mancher Substanzen sehr differiren. Ausführlicher wurde die Frage später von Städel und Denzel behandelt. Städel **) verglich die gechlorten Aethanderivate unter sich und bestimmte die Siedepunktserhöhung, die der successive Austausch der Wasserstoffatome durch Chloratome zur Folge hatte. Er bekam jedoch so differirende Zahlen, daß sich hieraus keine Schlüsse ziehen lassen. So z. B. nimmt Städel an, daß die Umwandlung der Gruppe CH_2Cl in CHCl im Allgemeinen eine Siedepunktserhöhung von 30° zur Folge habe, seine Tabellen zeigen aber, daß dieselbe zwischen 30 und 46° schwankt. Man kann bei einem solchen Vergleich auch gar keine constante Differenz erwarten, da es auf den Siedepunkt entschieden von großem Einfluß ist, ob mit dem benachbarten Kohlenstoffatom nur Chlor oder nur Wasserstoff verbunden ist. Denzel ***) vergleicht in ähnlicher Weise die Siedepunkte der Chlorbrom- und der Bromsubstitutionsproducte des Aethans und Aethylens. Nach seiner Zusammenstellung erhöht bei den Chlorbromderivaten jedes eintretende Bromatom den Siedepunkt um 40° ; so lange sich dasselbe an ein schon mit Halogen beladenes Kohlenstoffatom lagert oder lagern kann, andernfalls um 80° , ferner fand er, daß der Siedepunkt durch Austausch eines Chlor- gegen ein Bromatom um 25° erhöht wird.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **12**, 2075.

) Daselbst **11, 746.

***) Diese Annalen **115**, 210.

Chloridivate	Siedep.	Diff.	Bromidivate	Siedep.	Diff.	Jodidivate	Siedep.	Diff.
C_4H_9Cl	12°	29-30°	C_4H_9Br	39°	23-24°	C_4H_9J	72°	16°
C_2H_5Cl	— (17-18°)		C_2H_5Br	15-16°		C_2H_5J	56°	
CH_3Cl-CH_2Cl	85°	30°	CH_3Br-CH_2Br	130°	20-22°	—	—	—
$CHCl=CHCl$	75°		$CHBr=CHBr$	108-110°		—	—	—
CH_3-CHCl_2	58°	25-26°	CH_3-CHBr_2	111-112°		—	—	—
CH_3-CCl_3	32-33°		CH_3-CBr_3	88°	22-24°	—	—	—
$CH_2Cl-CHCl_2$	115°	28°	$CH_2Br-CHBr_2$	186°	23-24°	—	—	—
$CHCl=CCl_2$	87°		$CHBr=CCl_2$	162-163°		—	—	—
$CHCl_2-CHCl_2$	147°	30°	—	—	—	—	—	—
$CCl_3=CCl_3$	117°		—	—	—	—	—	—

Die oben angedeuteten Siedepunkts correctionen erlaubten mir in weit einfacherer Weise eine Gesetzmäßigkeit zu constatiren, von der ich glaube, daß sie einer weiteren Ausdehnung fähig ist.

In vorstehender Tabelle sind die Haloïdderivate des Aethans so zusammengestellt, daß die Substitutionsproducte mit analoger Constitution, d. h. solche, von denen die eine aus der andern durch Verlust von zwei Wasserstoffatomen entstehen kann, neben einander zu stehen kommen (vgl. S. 243) :

Bemerkungen zur Tabelle :

Chloriderivate : *Aethylchlorür* siedet nach Regnault (Jahresber. für Chem. u. s. w. f. 1863, 70) bei $12,5^{\circ}$, nach Linnemann (diese Ann. **160**, 195) bei $12,18^{\circ}$ (corr.).

Vinylchlorür siedet nach Regnault (Jahresber. für Chem. u. s. w. f. 1863, 70) bei -17 bis 18° .

Aethylenchlorür nach Pierre (Ann. chim. phys. [3] **20**, 5) bei $84,9^{\circ}$, nach Krämer (Ber. d. d. chem. Ges. **3**, 257 u. 261) bei 85° .

Acetylendichlorür nach Berthelot und Jungfleisch (diese Ann. Suppl.-Bd. **7**, 252) bei 55° .

Aethylenchlorür nach Wurtz (Compt. rend. **45**, 1013) bei 85° und nach Bunte (diese Ann. **160**, 142) bei $57,5^{\circ}$ (760 mm Bar.).

Dichloräthylen nach Regnault (diese Ann. **30**, 84) bei 35 bis 40° , nach Krämer (Ber. d. d. chem. Ges. **3**, 261) bei 37° , nach Glinsky's neuen Untersuchungen über Chlorirungspr. des Chloräthyls und Chloräthylens (Kasan, S. 31, 64, 68) bei 32 bis 33° .

Chloräthylenchlorid nach Krämer (Ber. d. d. chem. Ges. **3**, 257) bei 115° .

Trichloräthylen nach Fischer (Jahresber. für Chem. u. s. w. f. 1864, 481) bei $87-90^{\circ}$, nach Glinsky (a. a. O.) bei 87° .

Acetylentetrachlorür nach Berthelot und Jungfleisch (a. a. O.) bei 147° , nach Paterno und Pisati (Jahresber. für Chem. f. 1871, 507) bei 147° (corr.).

Dichloräthylchlorür nach Pierre (diese Ann. **80**, 125) bei $74,9^{\circ}$, nach Städel (daselbst **195**, 180) bei $74-75^{\circ}$.

Perchloräthylen nach Regnault (diese Ann. **30**, 350) bei 122° , nach Pierre (Ann. chim. phys. [3] **33**, 199) bei $123,9^{\circ}$, nach

H. Kolbe (diese Ann. **54**, 182) bei 117° und nach Geuther (Zeitschr. f. Chem. 1871, 147) bei $116,7^{\circ}$.

Bromderivate: *Aethylbromür* siedet nach Regnault (Jahresber. für Chem. u. s. w. f. 1863, 70) bei $38,37^{\circ}$, nach Pierre (Ann. chim. phys. [3] **15**, 366) bei $40,7^{\circ}$ u. d. B. 755 mm, nach Linnemann (diese Ann. **160**, 195) bei $38,78^{\circ}$ (760 mm B.).

Vinylbromür siedet nach Reboul (Compt. rend. **74**, 947) bei 17 bis 18° , nach Fehling's Handwörterbuch **1**, 135 bei 15 bis 16° (760 mm B.), nach Lwow (Journ. d. russ. chem. Ges. 1878, 236), der die Substanz in großen Massen darstellte, bei 15 bis 16° .

Aethylenbromür siedet nach Regnault (Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1863, 70) bei 129° (752 mm B.).

Acetylendibromür siedet nach Berthelot bei 130° . Diese Angabe ist, wie meine Untersuchungen gezeigt haben, unrichtig. In meiner ersten Notiz gab ich den Siedep. bei 106 bis 109° an, Anschütz fand ihn bei einem nach meiner Methode dargestellten Dibromür bei 110 bis 111° , später habe ich die Substanz immer mit dem Siedep. von 108 bis 110° bekommen.

Aethylidenbromür siedet nach Hofmann (Compt. rend. **51**, 395) bei 110° , nach Caventou (das. **53**, 1330) bei 110 bis 112° , nach Reboul (das. **74**, 947) bei 110° , nach Paterno und Pisati (Ber. d. d. chem. Ges. **5**, 289) bei 110 bis 112° .

Dibromäthylen siedet nach Reboul (diese Ann. **124**, 267) bei 89° , nach Fontaine (Compt. rend. **70**, 1381) bei 75° (?), nach Tawildarow (diese Ann. **176**, 22) bei 91° .

Bromäthylenbromür siedet nach Lennox (diese Ann. **122**, 122) bei 130° , nach meinen Untersuchungen (das. **176**, 123) bei 162 bis 163° , nach Demole (Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 318) bei 181 bis 183° .

Jodderivate: *Aethyljodür* nach Linnemann (diese Ann. **160**, 201) bei $72,3^{\circ}$ (corr.).

Vinyljodür nach Regnault (diese Ann. **15**, 63) bei 56° .

Wie die Tabelle zeigt sind die Siedepunktsdifferenzen der correspondirenden Haloïdderivate des Aethans und Aethylens constant und verändern sich nur mit der Natur des Haloïds, unabhängig von der Menge des letzteren. So differiren die Siedepunkte der Chlorverbindungen um circa 30° , diejenigen des Bromderivate um 23° und die der Jodverbindungen um 16° .

Die Siedepunktsdifferenz zwischen Aethyl- und Vinylbromür beträgt 23 bis 24°, zwischen Aethylen- und Acetylenbromür 20 bis 22°, zwischen Aethylidenbromür und Dibromäthylen 22 bis 24° und endlich zwischen Bromäthylenbromür und Tribromäthylen 23 bis 24°. Man sieht, daß diese Zahlen sehr wenig von dem Mittelwerth 23° abweichen.

Beim Vergleich der Siedepunktsdifferenzen der Chlorderivate fällt in die Augen, daß die zwischen Aethylidenchlorür und Dichloräthylen um 4 bis 5° kleiner ist als die der übrigen Derivate. Dies erklärt sich aber leicht damit, daß der Siedepunkt des Dichloräthylens überhaupt nicht genau bekannt ist und in Wirklichkeit um einige Grade tiefer angenommen werden muß, wie jeder, der die Literaturangaben hierüber genauer durchgeht, zugeben wird.

Von den Jodsubstitutionsderivaten war es bis jetzt nur möglich eine Differenz anzugeben.

Die Siedepunkte der Haloïdderivate des Acetylen, nämlich des Chlor- und Bromacetylen, sind noch nicht bekannt und lassen sich deshalb auch mit denen der entsprechenden Aethylenderivate nicht vergleichen. Indessen sind einige annähernde Angaben über Bromacetylen vorhanden. Reboul*), der es mit Acetylen gemischt erhielt, beschreibt es als ein Gas, das sich unter einem Druck von drei Atmosphären verdichtet.

Nimmt man an, daß die Siedepunktsdifferenz zwischen ihm und Vinylbromür die gleiche ist, wie zwischen dem letzteren und dem Aethylbromür, so wird sein Siedepunkt zwischen —7 und —8 fallen. Es läßt sich mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen, daß auch zwischen den Aethylen- und Acetylenderivaten die Siedepunktsdifferenz von 23° für

*) Diese Annalen **125**, 81.

die Brom- und 30° für die Chlorsubstitutionsproducte vorhanden ist.

Auf Grund dieser Voraussetzung wird das Chloracetylen, C_2HCl , von -47 bis -48° , Jodacetylen, C_2HJ , bei 40° , Perchloracetylen, C_2Cl_2 , bei 25° , Perbromacetylen, C_2Br_2 , bei 85 bis 87° siedend; die Siedepunkte von Acetylentetrabromür und Perbromäthylen müssen um 23° auseinander liegen u. s. w.

Werden die gemischten Haloïdderivate des Aethans und Aethylens in ähnlicher Weise in einer Tabelle zusammengestellt, so ergibt sich folgendes Resultat :

Formel	Siedep.	Differenz
$CH_3-CHBrCl$	85°	} 23°
$CH_2=CHBrCl$	62°	
$CH_2Br-CHBrCl$	163°	} $21-22^\circ$
$CHBr=CHBrCl$	$141-142^\circ$	
CH_2Cl-CH_2Br	106°	} $23-26^\circ$
$CHCl=CHBr$	$80-83^\circ$	
CH_2Cl-CH_2J	138°	} 23°
$CHCl=CHJ$	115°	
CH_2Br-CH_2J	162°	} $17-22^\circ$
$CHBr=CHJ$	$140-145^\circ$	

Bemerkungen zur Tabelle :

α -Chlorbromäthan siedet nach Lescoeur (Bull. soc. chim. Paris [2] **29**, 483) bei $84,5^\circ$.

β -Chlordibromäthan ($CH_2Br-CHBrCl$), β -Chlordibromäthylen ($CHBr=CHBrCl$) und α -Chlorbromäthylen ($CH_2=CHBrCl$) nach den Angaben Denzel's (diese Ann. **195**, 210).

β -Chlorbromäthan (Chlorbromäthylen) (CH_2Br-CH_2Br) nach Simpson (Lond. Roy. Soc. Proc. **27**, 118 und Jahresber. für Chem. u. s. w. f. 1878, 408) bei $108-110^\circ$, nach Lescoeur (a. a. O.) bei 106° . Die Siedepunkte von β -Chlorbromäthylen (Acetylenchlorobromür) ($CHCl=CHBr$), von β -Chlorjodäthylen ($CHCl=CHJ$) (Acetylenchlorojodür) und von β -Bromjodäthylen (Acetylenbromojodür) sind von mir bestimmt worden.

β-Bromjodäthan (*Aethylenbromjodür*) siedet nach Reboul (diese Ann. **155**, 29 und 212) bei 162°. Die Angaben über den Siedepunkt des *β-Chlorjodäthans* sind sehr verschieden. Nach Butlerow und Ossokin (d. Ann. **145**, 270) siedet es bei 138 bis 140°, nach Maumené (Compt. rend. **68**, 727) bei 146°, nach Meyer und Wurster (Ber. d. d. chem. Ges. **6**, 964) bei 137 bis 138°; die von mir unter den gleichen Bedingungen wie das Acetylenchlorojodür dargestellte Substanz siedete bei 138 bis 139°.

Aus der Tabelle ergibt sich ungefähr die Siedepunktsdifferenz von 23°. Man könnte hieraus den Schluss ziehen, daß dieselbe bei gemischten Haloïdderivaten von der Natur des Haloïds mit dem größten Atomgewicht abhängig sei, während sie von den anderen Haloïden nicht beeinflusst wird; hiermit steht jedoch im Widerspruch, daß die Siedepunktsdifferenz zwischen Aethylenchlorjodür und Acetylenchlorjodür auch 23° und nicht 16° beträgt.

Wie oben erwähnt giebt Denzel an, daß der Siedepunkt bei den Haloïdderivaten des Aethans und Aethylens um 25° durch den Austausch eines Chloratoms gegen ein Bromatom steigt. Eine solche constante Differenz existirt jedoch nicht, sonst müßten die Siedepunktsdifferenzen zwischen den Chlorderivaten des Aethans und Aethylens einerseits und die zwischen den Bromderivaten andererseits gleich sein; ich habe aber gezeigt, daß sie für die ersteren höher (30°) als für die letzteren (23°) sind. In der That schwanken auch die von Denzel angegebenen Siedepunktsdifferenzen in Grenzen von 7°.

Die Verhältnisse, welche die Siedepunkte einer Gruppe von Körpern beeinflussen, können nur dann als vollständig aufgeklärt angenommen werden, wenn es gelingt, von einem Siedepunkte ausgehend den aller anderen Körper dieser Klasse zu bestimmen. Ich habe hier nur den Zusammenhang zwischen den Siedepunkten der gesättigten und ungesättigten Haloïdverbindungen gezeigt. Um die Frage vollständig zu beantworten, wäre es noch nothwendig 1) die Abhängigkeit der Siede-

temperatur von der Constitution und 2) die Veränderung derselben durch den Eintritt oder gegenseitigen Austausch der Haloïdatome aufzuklären. Versuche in dieser Richtung sind einerseits von A. Naumann *), anderseits von Städel **) gemacht worden. Die Verhältnisse sind hier sehr complicirt, aber ich glaube, daß die von mir gefundene Gesetzmäßigkeit uns auch hier einen Schritt vorwärts bringt.

Es war zu erwarten, daß eine ähnliche Gesetzmäßigkeit auch bei anderen complicirteren Haloïdderivaten vorhanden ist. Vergleicht man in ähnlicher Weise, wie es oben geschehen ist, die Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe mit drei Kohlenstoffatomen im Molecul, so zeigen sich bedeutende Schwierigkeiten, sowohl wegen der vorhandenen großen Lücken und der größeren Anzahl von Isomeren, als auch weil einer gesättigten Verbindung mehrere ungesättigte entsprechen können. Siehe die Tabelle S. 250.

Aus der Tabelle ergibt sich folgendes Resultat: „*Treten aus einem Grenzhaloïdderivate, dessen Molecul drei Kohlenstoffatome enthält, zwei Wasserstoffatome, welche an haloïdfreie Kohlenstoffatome gebunden sind, aus, so erleidet die Siedetemperatur fast gar keine Aenderung; im entgegengesetzten Falle, wenn die neben Haloïden an einem Kohlenstoffatom sitzenden Wasserstoffatome aus dem Molecul entfernt werden, wird der Siedepunkt erniedrigt, aber weniger als es bei den Haloïdderivaten des Aethans der Fall ist.* So sieden z. B. die Propyllderivate bei derselben Temperatur wie die Allylderivate, während die Siedepunkte der Pseudopropyllderivate höher als die der correspondirenden Propyllderivate liegen. Im Allgemeinen ist die Siedepunktsdifferenz bei den Chlor-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 173 u. 206.

**) Daselbst 11, 746.

Haloïdderivate von Kohlenwasserstoffen mit drei Atomen Kohlenstoff.

Chlorderivate :			Bromderivate :			Jodderivate :		
Formel	Siedep.	Diff.	Formel	Siedep.	Diff.	Formel	Siedep.	Diff.
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$	46°	0°	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Br}$	72°	1°	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{J}$	102°	0°
$\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$	46°		$\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$	71°		$\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{J}$	102°	
$\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_3$	37°	14°	$\text{CH}_3\text{-CHBr-CH}_3$	60°	12°	$\text{CH}_3\text{-CHJ-CH}_3$	89°	7°
$\text{CH}_3\text{-CCl=CH}_2$	23°		$\text{CH}_3\text{-CBr=CH}_2$	48°		$\text{CH}_3\text{-CJ=CH}_2$	82°	
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$	46°	12°	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Br}$	72°	12°	—	—	—
$\text{CH}_3\text{-CH=CHCl}$	34°		$\text{CH}_3\text{-CH=CHBr}$	60°		—	—	—
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl}_2$	86°	1°	—	—		—	—	—
$\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CHCl}_2$	85°		—	—		—	—	—
$\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{Cl}$	97°	3°	$\text{CH}_3\text{-CHBr-CH}_2\text{Br}$	142°	2° (?)	—	—	—
$\text{CH}_2=\text{CCl-CH}_2\text{Cl}$	94°		$\text{CH}_2=\text{CBr-CH}_2\text{Br}$	140°		—	—	—
$\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_2\text{Cl}$	97°	14°	$\text{CH}_3\text{-CHBr-CH}_2\text{Br}$	142°	11°	—	—	—
$\text{CH}_3\text{-CCl=CClH}$	75°		$\text{CH}_3\text{-CBr=CHBr}$	131°		—	—	—
$\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$	119°	13°	$\text{CH}_2\text{Br-CH}_2\text{-CH}_2\text{Br}$	162°	10°	—	—	—
$\text{CHCl=CH-CH}_2\text{Cl}$	106°		$\text{CHBr=CH-CH}_2\text{Br}$	152°		—	—	—

derivaten gröfser als bei den Bromderivaten und diese wieder gröfser als bei den Jodderivaten.

Wahrscheinlich findet sich eine ähnliche Regelmäfsigkeit auch zwischen den Siedepunkten der gesättigten und ungesättigten halogenfreien Verbindungen, wie auch bei den Gliedern isologer Reihen.

Ueber Acetylanderivate;

von *Demselben*.

I. Ueber Darstellung und Eigenschaften von Acetylen- dibromür.

In meiner Abhandlung in diesen Annalen **178**, 109 sind bereits Versuche beschrieben worden, welche die Darstellung des Acetylendibromürs bezweckten. Als Hauptresultat ergab sich damals, dafs die Bildung desselben vorzüglich in der Anwendung verdünnter Bromlösungen und dem steten Vorhandensein von überschüssigem Acetylen beruht. Indefs verlangt die dort angegebene Darstellungsmethode viel Zeit und die Ausbeute an Dibromür ist äufserst gering, da viel Acetylen unabsorbirt durch den Alkohol hindurchgeht; zudem erwies sich das so erhaltene Product, trotz der ziemlich gut stimmenden Analysen, nicht als vollkommen rein.

Nach mehreren verunglückten Versuchen reines Dibromür in anderer Weise darzustellen, gelang es mir bereits vor mehreren Jahren, dasselbe nach dem Vorschlag des Hrn. Prof. Erlenmeyer in dessen Laboratorium auf folgende Weise zu erhalten und seine Eigenschaften näher zu untersuchen. Die Methode beruht in der Einwirkung von Zink und Alkohol