

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.

(Eingelaufen den 8. October 1885.)

Ueber den Austausch von Chlor, Brom und Jod zwischen organischen und anorganischen Halogenverbindungen;

von *Heinrich Spindler* *).

Der Austausch von Chlor, Brom und Jod zwischen organischen und anorganischen Verbindungen wurde im hiesigen Laboratorium von R. Brix **) und B. Köhnlein ***) in der Weise systematisch untersucht, daß sie auf eine kleine Zahl von organischen möglichst viele anorganische Verbindungen einwirken ließen. Im Anschlusse an diese Arbeiten habe ich auf Anregung des Herrn Prof. L. Meyer versucht, den Einfluß festzustellen, den die Zusammensetzung und die Constitution der organischen Verbindungen auf ihre Umsetzbarkeit ausübt, und zu erforschen, welche gesetzmäßige Regeln sich bei dem Umsatze für die organischen Halogenverbindungen ergeben.

Der gestellten Aufgabe entsprechend durfte ich mich darauf beschränken, eine einzige, zur Umsetzung geeignete und wirksame anorganische Halogenverbindung zu nehmen. Die Wahl der organischen Verbindungen andererseits mußte so getroffen werden, daß sich aus den gewonnenen Resultaten ein möglichst vielseitiges Bild des Umsatzes ableiten liefs.

*) Inaug.-Diss. Tübingen 1885.

) Inaug.-Diss. Tübingen, 1882; diese Annalen **225, 146.

***) Inaug.-Diss. Tübingen, 1883; daselbst **225**, 171.

Ich nahm die organischen Verbindungen aus der Reihe der Chloride und Bromide und versuchte deren Umwandlung in die Jodide. Um diese zu bewirken mußte ich nach den Versuchen von Brix und Köhnlein das Jodid eines leichten Metalles oder eines solchen mit kleinem Atomgewicht anwenden.

Jodkalium, das ich zuerst als zum Umsatz geeignet ins Auge faßte, erwies sich in seiner Wirkung als zu träge.

Versuche mit Jodzink bestätigten den von Brix und Köhnlein gelieferten Nachweis, daß dieser Körper sich den organischen Chloriden gegenüber schwankend verhält.

Bei der Erprobung von Jodcalcium erlangte ich mit Aethylenchlorid und Chloroform und *wasserhaltigem Jodcalcium* solch' über Erwarten günstige Resultate, daß ich mich entschloß, dieses Jodid durchweg als Umsetzungsmittel in Anwendung zu bringen.

Das Jodcalcium, aus der Fabrik von H. Trommsdorff in Erfurt, hatte eine weiße oder gelbliche Farbe und war im Krystallwasser geschmolzen; durch qualitative Analyse wurde die chemische Reinheit festgestellt. Ich verwendete das Jodid wie es bezogen worden, in geschmolzenen, strahlig-krystallinischen, sehr hygroskopischen Stücken; der Schmelzpunkt lag zwischen 70 und 80°; beim Liegen an der Luft, rascher beim Erhitzen, trat Zersetzung ein, unter Ausscheidung von Jod. Im luftleeren Raum unterlag das Jodcalcium, auch bei längerem Erhitzen, keiner Veränderung, außer daß es bei höherer Temperatur Krystallwasser verlor.

Zur Bestimmung des Krystallwassergehaltes wurde eine abgewogene Menge der Substanz im evacuirten Rohr erhitzt und das ausgetriebene Wasser in einer vorgelegten Chlorcalciumröhre aufgefangen. Mehrmals wiederholte Versuche lieferten übereinstimmend 60 bis 61 Gewichtstheile Wasser d. i. $3\frac{1}{3}$ H₂O auf CaJ₂ oder 293 Gewichtstheile Jodcalcium, oder

17 pC. Vermuthlich hatte schon das Eindampfen der Salzlösung bei der Bereitung des Jodids einen Krystallwasserverlust herbeigeführt.

Von organischen Verbindungen wurden der Einwirkung des Jodcalciums unterworfen die verschiedenen Chlorderivate des Methans, Aethans und Propans, die Aethylen- und Aethylenchlorobromide, Allylchlorid, Bromide des Propans, Acetylchlorid, gechlortes Acetylchlorid und gechlorte Säureester, Chlorbenzole u. s. w.

Diese Substanzen, theilweise von Kahlbaum in Berlin bezogen, zu einem Theil von mir selbst dargestellt und zum Theil der Präparatensammlung des Laboratoriums entnommen, wurden durch ihre Siedepunkte, bezw. Schmelzpunkte und andere Merkmale auf ihre Reinheit geprüft, nöthigenfalls vor der Verwendung mittelst des Linnemann'schen Destilliraufsatzes fractionirt.

Da verschiedene der zu erwartenden organischen Jodide, wie z. B. Tetrajodkohlenstoff, Aethylenjodid u. a., eine hohe Temperatur nicht zu ertragen vermögen, namentlich beim Erhitzen an der Luft leicht eine Zersetzung erleiden, so beschloß ich die Umsetzungstemperatur möglichst niedrig zu halten, den Umsatz dabei aber durch Vergrößerung der Einwirkungsdauer zu erhöhen. Außerdem nahm ich, um einem Einfluß des Sauerstoffs der Luft zu entgehen, die Reactionen im Vacuum vor.

Die organische Halogenverbindung wurde, falls sie flüssig, in ein Glasröhrchen eingeschmolzen, so daß das Röhrchen fast ganz erfüllt war; man brachte nun dieses Substanzröhrchen mit der berechneten Menge Calciumjodid in ein weites Glasrohr, das ausgezogen, luftleer gepumpt und zugeschmolzen wurde. Das Gläschen mit der organischen Substanz liefs sich durch Schütteln zertrümmern.

Da die Beobachtung zeigte, daß selbst geringe Mengen

Feuchtigkeit eine Jodabscheidung bewirken und die Reaction beeinträchtigen, so wurde, abgesehen von dem Krystallwasser, jede Spur von Wasser vermieden, die organischen Präparate vor der Verwendung gut mit Chlorcalcium getrocknet, die Röhren vollständig trocken gehalten und das Calciumjodid nach Möglichkeit daran verhindert, durch Verweilen an der Luft Feuchtigkeit anzuziehen. Ein rasches Operiren war bei der grossen Hygroscopicität des Jodcalciums hier immer geboten.

Die zu einer Umsetzung erforderliche Menge des anorganischen Salzes wurde so berechnet, als ob dasselbe wasserfrei wäre, so dass die organische Substanz immer in geringem Ueberschusse vorhanden und dem anorganischen Bestandtheile des Röhreninhalts Gelegenheit zu vollständiger Umsetzung geboten war.

Die Röhren setzte ich, nachdem sie in der beschriebenen Weise mit dem Reactionsgemenge beschickt worden, in einem Luftbad — es wurde dazu ein mit Regulator versehener Ofen von Babo verwendet — in allen Versuchen, bei denen nichts anderes angegeben ist, während 120 Stunden ununterbrochen einer Temperatur von 70 bis 75° aus. Die Temperatur von 75° hatte sich aus den Vorversuchen als die geeignetste ergeben, um eine Umsetzung zu bewirken, ohne eine Zerstörung des gebildeten organischen Jodids befürchten zu müssen. Wenn man bei dieser Temperatur 120 Stunden lang erhitzte, so war auch das am leichtesten umsetzbare Chlorid oder Bromid nicht völlig in Jodid verwandelt, wodurch die Vergleichung der umgesetzten Mengen der einzelnen Verbindungen erleichtert wurde.

Nach dem Erhitzen hatte sich in den Röhren gewöhnlich etwas Jod ausgeschieden, wohl herrührend von einer geringen Menge in Folge des langen Erhitzens zersetzten organischen Jodids. Wo sich bei der Umsetzung ein fester organischer

Körper gebildet hatte, wurde derselbe von der dabei befindlichen Flüssigkeit durch Filtration getrennt, durch Waschen mit Wasser von anorganischen Salzen und von Jod befreit, über Schwefelsäure getrocknet und dann weiter untersucht. Die etwa noch in der Röhre befindliche Flüssigkeit, durch freies Jod immer roth oder bräunlich gefärbt, goß ich vom festen Röhreninhalt ab, entfärbte sie durch Schütteln mit metallischem Quecksilber und bestimmte ihren Siedepunkt. Aus dem bei dieser Wegnahme des freien Jods mittelst Quecksilber sich bildenden Mercurijodid regenerirte ich das Quecksilber durch Kochen mit Eisenfeile und Wasser.

Der übrige Röhreninhalt, aus den Halogensalzen des Calciums und etwas freiem Jod bestehend, wurde in Wasser aufgelöst, die verdünnte wässrige Lösung zum Zweck der Entfernung etwa vorhandener organischer Verbindungen und des freien Jods längere Zeit gekocht, bis sie beim Schütteln Schwefelkohlenstoff nicht mehr röthete. Man konnte alsdann sicher sein, daß alle organischen Substanzen sich gleichfalls mit den Wasserdämpfen verflüchtigt hatten. Es war nicht rathsam, die Lösung der Salze bis zur Trockene zu dampfen, da das Jodcalcium beim Eindampfen an der Luft leicht eine theilweise Zersetzung erleidet.

Um die jeweilige Gröfse des Umsatzes zu erfahren, unterwarf ich einen Theil der Lösung der anorganischen Salze der quantitativen Analyse. Enthielt die Lösung nur ein Gemenge von Chlorid und Jodid, oder von Bromid und Jodid, so wurde mit Silbernitrat völlig ausgefällt, der Niederschlag gewogen, im Chlorstrom geglüht und aus dem Gewichtsverlust das Verhältniß der Calciumsalze in der Lösung berechnet. Bei der Einwirkung von Jodcalcium auf die Chlorobromide mußte die Analyse sich auf die Ermittlung von Chlor, Brom und Jod neben einander erstrecken; ich führte sie aus

nach der von Fresenius*) angegebenen Methode, die sich für den hier in Betracht kommenden Zweck als hinreichend genau und zuverlässig bewährte. Das Jod wurde mittelst salpetriger Säure in Freiheit gesetzt, in Schwefelkohlenstoff aufgenommen und seiner Menge nach durch eine titrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natron bestimmt; in der, von dem das freie Jod enthaltenden Schwefelkohlenstoff abgetrennten Flüssigkeit bestimmte ich Chlor und Brom wie oben durch Ausfällen mit Silbernitrat und Glühen im Chlorstrom.

Zur besseren Vergleichung gab ich den Werth des Umsatzes in Procenten an; aus der durch die Analyse sich ergebenden Menge Jodsilber berechnete ich die ihr entsprechende Menge Chlorsilber (bezw. Bromsilber); diese Zahl zu der gefundenen Menge Chlorsilber (bezw. Bromsilber) addirt, giebt den für einen völligen, d. h. 100 procentigen Umsatz erforderlichen Werth, mit dessen Hülfe sich der eingetretene Umsatz leicht in Procenten ausdrücken läßt durch einen einfachen Proportionssatz.

Der Umsatz, in Procenten ausgedrückt, verhält sich zu 100, wie die durch Analyse gefundene Menge Chlor- (bezw. Brom-)silber zu der Summe aus dieser Chlorsilbermenge und derjenigen, welche dem gefundenen Jodsilber entspricht.

Allen Berechnungen der Analysen liegen die Atomgewichtszahlen zu Grund, wie solche sich nach den neuesten Bestimmungen der Atomgewichte ergeben.

Methylenchlorid, CH₂Cl₂.

2,8 g Methylenchlorid vom Siedepunkt 40,5° wurden mit 3,7 g Jodcalcium, wie oben angegeben, erhitzt.

Nach dem Erhitzen befand sich in der Röhre eine braune Flüssigkeit, die, nachdem das freie Jod entfernt worden, bei

*) Anleitung zur quantitat. chem. Analyse, 1. Bd. § 145, b, β und § 169, 3, c.

60° zu sieden anfang. Der Siedepunkt stieg ziemlich rasch bis gegen 175°, wo eine Zersetzung unter Jodausscheidung eintrat. Da Methylenjodid bei 180° unter theilweiser Zersetzung siedet, so ist eine Umsetzung erwiesen. Obgleich der Schmelzpunkt des Methylenjodids bei + 4° liegt, konnte ich die Flüssigkeit in einer Kältemischung nicht zum Erstarren bringen, vermuthlich wegen des beigemengten Chlorids.

Die Analyse der anorganischen Salze lieferte folgendes Ergebnifs :

2,0843 g Ag(Cl + J); nach dem Glühen im Chlorstrom
1,6899 g Ag(Cl + Cl ₄); somit
<hr/>
0,3944 g Glühverlust.

Danach berechnet sich :

1,0132 g AgJ, entsprechend 0,6188 AgCl;
1,0711 g AgCl.

Der Umsatz = 63,38 pC.

Um diese Umsetzung zur Darstellung von Methylenjodid zu verwenden, statt der Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor auf Jodoform*), müßte man die Trennung des Jodids von nicht umgewandeltem Methylenchlorid durch fractionirte Destillation bei vermindertem Druck vornehmen.

Chloroform, CHCl₃.

1,35 g Chloroform, vom Siedepunkt 60,5° — wie alle in dieser Arbeit vorkommenden Siedepunktangaben bei mittlerem Tübinger Barometerstand von etwa 730 mm — wurden mit 5,0 g Calciumjodid erhitzt.

In der Röhre zeigten sich nach dem Erhitzen gelbe Tafeln von Jodoform, dessen Natur durch den Schmelzpunkt und die Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen constatirt wurde. Die in der Röhre befindliche Flüssigkeit erwies sich nach dem Siedepunkt als unverändertes Chloroform.

*) Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 5, 1095.

Die Analyse der Calciumsalze ergab :

1,8448 g $\text{Ag}(\text{Cl} + \text{J})$; nach dem Glühen im Cl-strom

1,2085 g $\text{Ag}(\text{Cl} + \text{Cl}_2)$; somit

0,6363 g Glühverlust.

Es berechnet sich danach :

1,6345 g AgJ, entsprechend 0,9982 AgCl;

0,2103 g AgCl.

Umsatz = 17,40 pC.

Eine Wiederholung dieses Versuchs stellte ich bei 100° an, wobei die Umsetzung des Chloroforms eine viel weiter gehende war; die Umsetzungstemperatur darf jedoch nicht über 140° gesteigert werden, da sonst, wie Beobachtungen zeigten, eine Zersetzung des entstehenden Jodoforms eintritt.

Tetrachlorkohlenstoff.

2,3 g Tetrachlorkohlenstoff vom Siedepunkt 75,5° und 8,8 g Calciumjodid wurden erhitzt.

Die Röhrenwand war nach dem Erhitzen mit kleinen zinnoberrothen Octaëdern bedeckt; außerdem befand sich in der Röhre unverändertes Tetrachlorid.

Eine Analyse der anorganischen Salze ergab :

1,0507 g $\text{Ag}(\text{Cl} + \text{J})$; nach dem Glühen im Cl-strom

0,6799 g $\text{Ag}(\text{Cl} + \text{Cl}_2)$; somit

0,3708 g Glühverlust.

Woraus folgt :

0,9525 g AgJ;

0,0982 g AgCl.

Umsatz = 14,44 pC.

Durch länger fortgesetztes Erhitzen gelingt es, das Perchlormethan fast vollständig umzuwandeln, doch darf dieses Erhitzen nicht über 80° stattfinden, da der Tetrajodkohlenstoff auch im Vacuum keine höhere Temperatur zu ertragen vermag, sondern sich zersetzt in Jod und Kohle. Die gebildeten rothen Octaëder lassen sich vom übrigen Röhreninhalt leicht

trennen durch Behandeln mit Wasser; das Perjodmethan bleibt unverändert zurück und kann über Schwefelsäure getrocknet werden.

Gustavson*), der diesen Körper zuerst darstellte durch Einwirkung einer Lösung von Aluminiumjodid in Schwefelkohlenstoff auf Tetrachlorkohlenstoff, giebt an, daß sich derselbe an der Luft sogleich zersetze. Ich konnte das von mir dargestellte Kohlenstofftetrajodid mehrere Tage in trockener oder feuchter Luft liegen lassen, ehe sich dasselbe zu zersetzen anfang, indem es sich dunkel färbte und dann Jod ausschied. Beim Lösen in Schwefelkohlenstoff trat aber Zersetzung ein, ebenso beim Erhitzen auf 60°. Mit Wasserdämpfen destillirt ein kleiner Theil unzersetzt über. Merkwürdigerweise zersetzten sich die Krystalle sowie die Lösung des Tetrajodids in Schwefelkohlenstoff rascher in einer trockenen Kohlensäureatmosphäre als an der Luft. Es scheint also die Gegenwart sowohl von CO₂ wie die von CS₂ ihre Beständigkeit zu beeinträchtigen.

Aethylenchlorid, CH₂Cl . CH₂Cl.

1,4 g Aethylenchlorid, bei 82° siedend, wurden mit 4,2 g Jodcalcium erhitzt.

Der Röhreninhalt war zum größten Theil fest, das entstandene organische Jodid in Form von farblosen Blättchen. Diese zeigten den Schmelzpunkt 81 bis 82°, färbten sich im Licht bald braun und zersetzten sich beim Erhitzen über 84° unter Ausscheidung von Jod. Es war somit eine Umwandlung in Aethylenjodid erfolgt, deren Gröfse durch die Analyse also festgestellt wurde :

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 128; diese Annalen **122**, 173.

1,0041 g $\text{Ag}(\text{Cl} + \text{J})$; nach dem Glühen im Cl-strom

0,9232 g $\text{Ag}(\text{Cl} + \text{Cl}_2)$; somit

0,0809 g Glühverlust.

0,2078 g AgJ ,

0,7963 g AgCl .

Umsatz = 86,25 pC.

Diese Umsetzung ist für die Darstellung von Aethylenjodid sehr geeignet, da der Proceß glatter verläuft als bei der von Semenov*) herrührenden Methode der Sättigung von absolutem Alkohol und Jod mit Aethylengas. Es braucht dabei das Rohr nicht luftleer gepumpt zu sein, in welchem Fall man das Jodid in langen farblosen Nadeln statt wie vorher erwähnt in Blättchen erhält. Die Umsetzungstemperatur darf nicht höher als 80° sein. Um das Aethylenjodid von freiem Jod zu trennen, kann man es mit einer verdünnten Lösung von schwefliger Säure auswaschen. Das Jodid läßt sich im Vacuum sublimiren und mit Wasserdämpfen unter theilweiser Zersetzung verflüchtigen.

P. van Romburgh**) erhielt bei der Einwirkung von Jodcalcium auf Aethylenchlorid nur eine geringe Ausbeute, worauf später zurückzukommen sein wird.

Aethylidenchlorid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl}_2$.

1,6 g von dem bei 58 bis $58,2^\circ$ siedenden Aethylidenchlorid, welches zu den von Steudel***) veröffentlichten Versuchen über Transpiration von Dämpfen gedient hatte, wurden mit 4,7 g Calciumjodid erhitzt.

Der flüssige Theil des Röhreninhalts war durch freies Jod röthlich gefärbt und fing bei 60° zu kochen an; allmählich

*) Jahresber. über die Fortschritte der Chemie 1864, 483.

**) Recueil des travaux chimiques des Pays Bas, 1. Bd., p. 151.

***) Wied. Ann. 1862, **16**, 375.

stieg der Siedepunkt auf 177° , wobei Zersetzung unter Ausscheidung von Jod stattfand. Es hatte somit eine theilweise Umwandlung in Aethylidenjodid sich vollzogen.

Bei der Analyse der anorganischen Salze ergab sich :

0,8081 g $\text{Ag}(\text{Cl} + \text{J})$; nach dem Glühen im Cl-strom

0,5825 g $\text{Ag}(\text{Cl} + \text{Cl}_2)$; somit

0,2206 g Glühverlust.

Daraus berechnet sich :

0,5666 g AgJ ,

0,2365 g AgCl .

Umsatz = 40,60 pC.

Wollte man diese Umsetzung zur Darstellung von Aethylidenjodid benutzen, statt der Einwirkung von Aluminiumjodid und Schwefelkohlenstoff auf das Chlorid*), so müßte das Erhitzen länger fortgesetzt, die Temperatur auf 100° gesteigert werden und die Trennung des Jodids von unverändertem Chlorid durch fractionirte Destillation unter vermindertem Druck geschehen.

Monochloräthylenchlorid.

1,5 g Monochloräthylenchlorid, ebenfalls von Steudel (a. a. O.), vom Siedepunkt $112,8$ bis $113,3^{\circ}$, wurden mit 5,0 g Jodcalcium erhitzt.

Die nach dem Erhitzen in der Röhre befindliche Flüssigkeit zeigte den Siedepunkt 113° ; ein Umsatz konnte aus organischen Umsetzungsproducten nicht constatirt werden.

Die Analyse der anorganischen Salze lieferte folgendes Resultat :

1,7938 g $\text{Ag}(\text{Cl} + \text{J})$; nach dem Glühen im Cl-strom

1,1275 g $\text{Ag}(\text{Cl} + \text{Cl}_2)$; somit

0,6663 g Glühverlust;

*) Gustavson, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**, 731.

1,7116 g AgJ,

0,0892 g AgCl.

Umsatz = 7,29 pC., also sehr gering.

Symmetrisches Tetrachloräthan.

1,3 g symmetrisches Tetrachloräthan, bei 145° siedend und 4,6 g Calciumjodid wurden zusammen erhitzt.

Auch hier war nach dem Erhitzen keine Veränderung wahrzunehmen; die in der Röhre befindliche Flüssigkeit ging constant bei 145° über.

Das Analysiren der Calciumsalze hatte folgendes Ergebniss :

1,8098 g Ag(Cl + J); nach dem Glühen im Cl-strom

1,1110 g Ag(Cl + Cl₂);

0,6988 g Glühverlust; entsprechend

1,7951 g AgJ,

0,0147 g AgCl,

Umsatz = 1,32 pC.

also noch geringer als im vorigen Falle.

Pentachloräthan.

1,1 g Pentachloräthan, den Siedepunkt 156° zeigend, wurden mit 4,0 g Jodcalcium erhitzt.

Der flüssige Theil des Röhreninhalts ging nach dem Erhitzen wieder unverändert bei 156° über; ein Umsatz war nicht zu bemerken.

Eine Analyse der anorganischen Salze ergab die Zahlen :

0,5294 g Ag(Cl + J); nach dem Erhitzen im Cl-strom

0,3255 g Ag(Cl + Cl₂); somit

0,2039 g Glühverlust.

Es folgt daraus :

0,5238 g AgJ,

0,0056 g AgCl.

Umsatz = 1,72 pC.

Die drei zuletzt beschriebenen Versuche lassen aus der Analyse der Calciumsalze erkennen, dass ein Umsatz einge-

treten, doch ist derselbe zu gering, als dafs die entstehende organische Verbindung gewonnen werden könnte. Um nennenswerthe Mengen dieser noch unbekannten Jodide auf diesem Wege zu erhalten, müfste man statt 120 Stunden mindestens so viel Tage auf 75° erhitzen.

Der Umsatz für Pentachloräthan stellt sich höher als der für Tetrachloräthan, doch sind beide Werthe zu klein und ihr Unterschied zu wenig entfernt von der Fehlergrenze, als dafs daraus ein Widerspruch mit der sonst sich ergebenden Regel entnommen werden könnte, dafs der Umsatz um so schwieriger, je gröfser die Anzahl der Halogenatome.

Perchloräthan, C₂Cl₆.

Als ich zu diesem Versuch äquivalente Mengen Hexachloräthan und Jodcalcium auf einander einwirken liefs, war nach dem Erhitzen kein Chlorcalcium nachweisbar; erst bei 200° trat ein geringer Umsatz ein, unter gleichzeitigem Zerfall des entstehenden Jodids in Jod und Kohle. Mit Zuhülfenahme von Alkohol, ebenfalls im luftleeren Rohr, bei der Reaction war keine Umsetzung zu erzielen. Gustavson*), welcher die Umsetzung mit Aluminiumjodid und Schwefelkohlenstoff bewirken wollte, beobachtete Zersetzung unter Bildung von Jod und Perchloräthylen. Es erscheint demnach die Existenzfähigkeit des Hexajodäthans fraglich.

Normales Propylbromid.

3,0 g normales Propylbromid, bei 70° siedend, wurden mit 3,6 g Jodcalcium erhitzt.

Die in der Röhre befindliche Flüssigkeit zeigte sich nach dem Erhitzen schwach gelblich gefärbt, fing bei 75° zu kochen an und stieg im Siedepunkt allmählich auf 99°.

*) Ber. d. deu^tsch. chem. Ges. **9**, 1607.

Bei der Analyse der anorganischen Salze stellte sich der Umsatz folgendermassen heraus :

1,6823 g Ag(Br + J); nach dem Glühen im Cl-strom

1,2132 g Ag(Cl + Cl₂); somit

0,4691 g Glühverlust.

0,4636 g AgJ; entsprechend 0,3710 AgBr.

1,2187 g AgBr.

Umsatz = 75,66 pC.

Diese Reaction ist übrigens kaum von praktischer Bedeutung.

Isopropylbromid.

3,1 g Isopropylbromid, vom Siedepunkt 59°, wurden mit 3,8 g Calciumjodid zusammengebracht.

Der Siedepunkt der Flüssigkeit war anfangs 64° und stieg dann rasch auf 86,5°. Da der Siedepunkt des Isopropyljodids bei 89° liegt, so war eine Umsetzung erfolgt; die Grösse derselben gab die Analyse der Calciumsalze :

1,0894 g Ag(Br + J); nach dem Erhitzen im Cl-strom

0,7958 g Ag(Cl + Cl₂); somit

0,2936 g Glühverlust.

Daraus berechnet sich :

0,2337 g AgJ (= 0,1870 g AgBr),

0,8557 g AgBr.

Umsatz = 82,07 pC.

Allylchlorid.

Auf 2,1 g Allylchlorid vom Siedepunkt 46° liess ich 4,1 g Jodcalcium einwirken.

Während des Erhitzens hatte sich etwas Kohle und Jod ausgeschieden, herrührend von einer geringen Menge zersetzten Allyljodids. Die in der Röhre befindliche Flüssigkeit zeigte den Siedepunkt 98°, war somit Allyljodid.

Der feste Theil des Röhreninhalts gab beim Analysiren folgendes Resultat :

0,6961 g $\text{Ag}(\text{Cl} + \text{J})$; nach dem Erhitzen im Cl-strom

0,6800 g $\text{Ag}(\text{Cl} + \text{Cl}_2)$; somit

0,0161 g Glühverlust.

Es berechnet sich daraus :

0,0413 g AgJ ,

0,6548 g AgCl .

Umsatz = 96,29 pC.

Zur Darstellung kleiner Mengen Allyljodid aus dem nach der Methode von Tollen s *) zu gewinnenden Chlorid eignet sich diese Methode recht gut, statt der sonst gebräuchlichen mit Glycerin und Phosphorjodür **), da die Reinigung des Allyljodids leichter gelingt.

β -Dichlorhydrin.

2,75 g β -Dichlorhydrin von 178 bis 179° Siedepunkt mit 6,3 g Calciumjodid erhitzt, gaben nach der Analyse der Calciumsalze 93,30 pC. Umsatz; doch war die organische Substanz unter Ausscheidung von Kohle und Jod zerfallen, was mit den Beobachtungen von Claus und Naumacher ***) übereinstimmt.

Trichlorhydrin.

2,4 g Trichlorhydrin, dargestellt durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β -Dichlorhydrin †) und bei 154° siedend, brachte ich mit 7,25 g Calciumjodid zusammen.

Der Umsatz war 59,16 pC., die organische Substanz aber gänzlich zerfallen.

Gustavson ††) beobachtete bei der Einwirkung von Aluminiumjodid auf Trichlorhydrin eine Zersetzung unter

*) Diese Annalen **156**, 154.

) Kanonnikoff und Saytzeff, daselbst **185, 191.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 353.

†) Berthelot, Chimie organique, II.

††) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 1607.

Bildung von Jod, Allyljodid und Aluminiumchlorid. Bei meinem Versuch war keine Allylverbindung entstanden.

Acetylchlorid.

Man erhitzte 3,4 g bei 51° siedendes Acetylchlorid mit 6,4 g Calciumjodid.

Beim Öffnen der Röhre nach dem Erhitzen entwich eine geringe Menge Gas, das in Wasser aufgefangen wurde und sich als Jodwasserstoff erwies; zugleich war der Geruch nach Essigsäure wahrnehmbar.

Die in der Röhre enthaltene braune Flüssigkeit ging bei der Destillation anfangs bei 51° über, später zwischen 105 und 107°, entsprechend dem Siedepunkt des Acetyljodids (108°).

Die anorganischen Salze gaben bei der Analyse :

1,4070 g $\text{Ag}(\text{Cl} + \text{J})$; nach dem Glühen im Cl -strom

1,5143 g $\text{Ag}(\text{Cl} + \text{Cl}_2)$; somit

0,3927 g Glühverlust.

Woraus folgt

1,0088 g AgJ ,

0,3982 g AgCl .

Umsatz = 39,26 pC.

Wie die Beobachtung lehrt, übt das Krystallwasser des Jodcalciums nur einen ganz minimalen zersetzenden Einfluss auf Acetylchlorid oder das gebildete Jodid aus. Man kann somit diese Umsetzung zur Darstellung von Acetyljodid verwenden, die vielleicht etwas einfacher ist als die Methode von Guthrie *) mittelst Essigsäureanhydrid, Jod und Phosphor.

Monochloressigsäureäthylester.

3,1 g Monochloressigsäureäthylester, bei 141° siedend, wurden mit 3,75 g Jodcalcium erhitzt.

*) Diese Annalen **108**, 335.

Nach dem Erhitzen zeigte sich eine geringe Ausscheidung von Kohle in der Röhre; die in derselben befindliche Flüssigkeit hatte einen angenehmen, aber scharfen, die Augen zu Thränen reizenden Geruch. Beim Destilliren stieg der Siedepunkt auf 175° , wobei Zersetzung der Flüssigkeit unter Ausscheiden von Jod stattfand. Der Siedepunkt des monojodirten Essigsäureesters liegt bei 175 bis 180° , es hatte also eine Umwandlung stattgefunden, wie solche auch Brix mit verschiedenen anorganischen Jodverbindungen gelungen war.

Die Analyse der Calciumsalze führte zu folgendem Resultat:

0,7707 g $\text{Ag}(\text{Cl} + \text{J})$; nach dem Glühen im Cl-strom

0,7380 g $\text{Ag}(\text{Cl} + \text{Cl}_1)$;

0,0327 g Glühverlust.

Es folgt hieraus:

0,0840 g AgJ ,

0,6867 g AgCl .

Umsatz = 93,05 pC.

Perkin und Duppa*) haben dieses Jodid aus dem Bromid, Butlerow**) dasselbe aus dem Chlorid erhalten durch Einwirkung von Kaliumjodid und Alkohol.

Dichloressigsäureäthylester.

Ich brachte 2,75 g Dichloressigsäureäthylester vom Siedepunkt 155° zusammen mit 5,15 g Jodcalcium.

Der Röhreninhalt bildete nach dem Erhitzen eine schwarze, zähe und harzige Masse neben den anorganischen Haloïdsalzen. Die harzige Masse wurde, von den Salzen abgetrennt, mit Aether ausgeschüttelt, der Aetherauszug bis zum Abdunsten des Aethers auf dem Wasserbad erwärmt und dann mit Wasser versetzt. Es schied sich eine gelbliche, ölige Flüssigkeit ab, von sehr scharfem, die Augen zu Thränen

*) Diese Annalen **112**, 125.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5, 479.

reizendem Geruch; ohne Zweifel die von Perkin und Dupp a*) aus dem Dibromessigsäureester mittelst Jodkalium und Alkohol dargestellte Verbindung $\text{CHJ}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Eine Analyse der anorganischen Salze ergab :

0,6900 g $\text{Ag}(\text{Cl} + \text{J})$; nach dem Glühen im Cl -strom

0,6562 g $\text{Ag}(\text{Cl} + \text{Cl}_2)$; somit

0,0338 g Glühverlust.

Woraus folgt :

0,0868 g AgJ ,

0,6032 g AgCl .

Umsatz = 91,92 pC.

Die etwas auffallende Thatsache der fast gleichen Umsetzung von Mono- und von Dichloressigester wurde durch eine Wiederholung des Versuchs bestätigt.

Monochloracetylchlorid.

Ich liefs äquivalente Mengen Jodcalcium und Monochloracetylchlorid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}_2$ auf CaJ_2 , auf einander einwirken. Das gechlorte Acetylchlorid, aus Phosphortrichlorid und gechlorter Essigsäure dargestellt, zeigte den Siedepunkt $104,5^\circ$.

Nach dem Erhitzen war in der Röhre alle Flüssigkeit bis auf Spuren verschwunden; es zeigte sich eine bedeutende Jodausscheidung.

Die Analyse der anorganischen Salze stellte fest, dafs alles Jodcalcium sich in Chlorcalcium verwandelt hatte.

Bei einem zweiten Versuch liefs ich auf das gechlorte Acetylchlorid die Hälfte der äquivalenten Menge Jodcalcium einwirken, $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}_2$ auf CaJ_2 .

Es befand sich nach dem Erhitzen noch etwas Flüssigkeit in der Röhre; bedeutende Ausscheidung von Jod hatte stattgefunden. Beim Oeffnen der Röhre entwich ein Gas, das in Wasser geleitet sich als Chlorwasserstoff

*) Diese Annalen **112**, 125.

erwies; daneben war ein starker Geruch nach Essigsäure zu bemerken.

Das anorganische Salz ergab bei der Analyse die vollständige Abwesenheit von Jodcalcium.

Diese beiden Versuche zeigen, daß die Umsetzung des Chlorids vor sich geht, ohne daß es aber möglich wäre, das entstehende Monojodacetyljodid festzuhalten. Wie die Reaction bei dem zweiten Versuch, mit der Hälfte der äquivalenten Menge, verläuft, ist aus den Zersetzungsproducten nicht recht zu ersehen. Vermuthlich bildet sich zuerst Jodacetylchlorid; denn eine Vergleichung der mit Monochloressigester und mit Chloracetyl angestellten Versuche macht es wahrscheinlich, daß dasjenige Chloratom, welches an dem mit H_2 verbundenen Kohlenstoffatom haftet, leichter ausgetauscht wird, als das an dem mit O verbundenen Kohlenstoffatom.

Monochlorbenzol.

Aequivalente Mengen Monochlorbenzol und Jodcalcium, $2 C_6H_5Cl + CaJ_2$, wurden wie gewöhnlich erhitzt, ohne daß eine Umsetzung eintrat. Selbst bei einer Temperatur von 120^0 und 60stündigem Erhitzen konnten in den anorganischen Salzen nur Spuren von Chlor nachgewiesen werden.

Es ist dieses Ergebniss in Uebereinstimmung mit der von Gustavson *) gemachten Beobachtung, daß Aluminiumjodid bei gechlorten Kohlenwasserstoffen nur in der Seitenkette das Chlor durch Jod zu ersetzen vermag, nicht aber im Benzolkern.

Ein Versuch mit bei 53^0 schmelzendem Paradichlorbenzol ergab nicht den geringsten Umsatz.

Aethylenchlorobromid.

Das verwendete Aethylenchlorobromid war von Voll-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **2**, 1607.

mar *) dargestellt und zeigte 102 bis 103° Siedepunkt. Zunächst liefs ich äquivalente Mengen auf einander einwirken und erhitzte 3,8 g Aethylenchlorobromid mit 7,8 g Jodcalcium.

Der Röhreninhalt war fast vollständig fest nach beendeter Einwirkung; er wurde mit Wasser behandelt, wobei farblose Krystallnadeln zurückblieben, welche den Schmelzpunkt 81° zeigten und sich bei höherer Temperatur zersetzten. Somit war das Chlorobromid in Aethylenjodid umgesetzt.

Eine Analyse der Calciumhaloide, nach der in der Einleitung angeführten Methode vorgenommen, lieferte folgendes Ergebnifs :

Zur Entfärbung des das frei gemachte Jod enthaltenden Schwefelkohlenstoffs waren erforderlich 10,35 cbcm einer Zehntelnormallösung von unterschwefligsaurem Natron (1000 cbcm entsprechend 12,6929 g Jod).

In der analysirten Flüssigkeit waren also an Calcium gebunden :

0,1313 g J, entsprechend 0,2430 g AgJ oder

0,1484 g AgCl.

Nach Wegnahme des Jods wurde mit Silbernitrat ausgefällt und erhalten :

2,2575 g Ag(Cl + Br); durch Glühen im Cl-strom

1,9614 g Ag(Cl + Cl₁); somit

0,2961 g Glühverlust;

sonach :

1,2501 g AgBr, entsprechend 0,9540 AgCl,

1,0074 g AgCl.

Umsatz für Chlor = 47,748 pC.,

„ „ Brom = 45,217 „

Gesammtumsatz = 92,965 „

Der geringe Unterschied im Umsetzungswerth für Chlor und für Brom ist wohl auf die Schwierigkeit der exacten Trennung von Chlor, Brom und Jod zurückzuführen, so dafs man sagen kann, Chlor und Brom haben sich hier beim Umsatz vollständig gleich verhalten. Etwas auffallend mag er-

*) Tübinger Inaugural-Dissertation 1882.

scheinen, dafs der Umsatz des Chlorobromids gröfser ist als der des Aethylenchlorids.

Um zu sehen, ob sich zwischen Chlor und Brom, wenn das Jodcalcium gleichzeitig auf beide einwirkt, ein Unterschied feststellen läfst und ob nicht die Möglichkeit zur Darstellung von Chlorojodiden oder Bromojodiden gegeben wäre, liefs ich auf Aethylenchlorobromid die Hälfte der äquivalenten Menge Jodcalcium einwirken.

4,1 g Aethylenchlorobromid wurden mit 4,2 g Calciumjodid erhitzt.

Nach dem Erhitzen zeigten sich in der Röhre farblose Krystallnadeln, neben einer durch etwas freies Jod schwach bräunlich gefärbten Flüssigkeit. Die Flüssigkeit destillirte bei 104° , während die Krystallnadeln den Schmelzpunkt 79° zeigten und sich bei 85° zersetzten.

Aus der Analyse der anorganischen Salze ergab sich der

Umsatz von Chlor = 49,704 pC.

Umsatz von Brom = 47,065 „

Gesamttumsatz = 96,769 „

Auch hier sind wohl die Abweichungen der Werthe für den Umsatz von Chlor und von Brom lediglich auf die Methode der Analyse zurückzuführen, so dafs sich Chlor und Brom ganz gleich verhalten würden.

Aethylidenchlorobromid.

Zunächst wurde ein Versuch gemacht mit äquivalenten Mengen Chlorobromid und Jodcalcium.

Ich erhitzte 2,65 g Aethylidenchlorobromid, von Vollmar *) dargestellt und bei $81,5^{\circ}$ siedend, mit 5,5 g Jodcalcium.

Die Röhre zeigte beim Oeffnen eine braune Flüssigkeit,

*) Tübinger Inaug.-Diss. 1882.

welche, nachdem sie entfärbt worden, bei 83° zu kochen anfangen und im Siedepunkt allmählich bis gegen 165° stieg. Es konnte hieraus eine theilweise Umsetzung entnommen werden.

Die Analyse der Calciumhaloide ergab :

Umsatz für Chlor = 31,370 pC.

Umsatz für Brom = 30,851 „

Gesamtumsatz = 62,221 „

Um auf das Aethylidenchlorobromid nun die Hälfte der äquivalenten Menge Jodcalcium einwirken zu lassen, brachte ich 2,2 g Chlorobromid zusammen mit 2,3 g Jodcalcium.

Nach dem Erhitzen befand sich in der Röhre eine dunkelbraune Flüssigkeit; geringe Kohlenausscheidung war zu bemerken. Die Flüssigkeit ging, nachdem das freie Jod entfernt worden, anfangs bei 82 bis 84° über, dann stieg der Siedepunkt allmählich über 170° , wobei die Flüssigkeit sich zersetzte unter Abscheidung von Jod.

Die anorganischen Salze lieferten bei der Analyse folgendes Ergebnis :

Umsatz für Chlor = 38,739 pC.

Umsatz für Brom = 36,520 „

Gesamtumsatz = 75,259 „

Aus diesen beiden zuletzt beschriebenen Versuchen geht wieder das völlig gleiche Verhalten von Chlor und Brom beim Umsatz hervor. Es entsteht Aethylidenjodid, und wenn ein Ueberschuß von Chlorobromid vorhanden, bleibt dieses unverändert. Der Umsatz ist größer beim Chlorobromid als beim entsprechenden Aethylidenchlorid.

Demnach wirkt das Jodcalcium nicht analog dem Bromid und Chlorid des Quecksilbers; denn Borodin *) fand, daß bei der Einwirkung von „2 Aeq.“ Quecksilberchlorid auf „1 Aeq.“ Jodoform die Verbindung CHCl_2J entsteht;

*) Diese Annalen **126**, 239.

Henry *), dafs bei Einwirkung von Quecksilberbromid und Alkohol auf Chlorjodäthylen das Chlorobromid sich bildet, und Friedel und Silva **), dafs beim Kochen von Propylenbromid mit Quecksilberchlorid Propylenchlorobromid erhalten wird. Der Versuch von Henry bestätigt übrigens die Thatsache, dafs Quecksilber, mit seinem hohen Atomgewicht, das Jod vor dem Chlor oder Brom bevorzugt.

Chloral, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO}$.

In der Hoffnung, das noch nicht dargestellte Jodal zu erhalten, liefs ich 8,5 g Jodcalcium auf 2,8 g Chloral einwirken, erhielt aber nur eine bedeutende Ausscheidung von Jod. Eine Bildung von Chloroform und Kohlendioxyd, wie sie Amato ***) bei dem Erhitzen von Chloral mit Kaliumjodid beobachtete, war nicht eingetreten.

Die Analyse der Calciumsalze stellte fest, dafs 96 pC. des Jodcalciums in Chlorcalcium verwandelt waren.

Chlorpikrin, $\text{CCl}_3(\text{NO}_2)$.

Während bei gewöhnlicher Temperatur Jodcalcium und Chlorpikrin nicht auf einander einwirkten, zeigte sich bei 45° die beginnende Reaction unter Ausscheidung von Jod. Ich erhitzte 15 Stunden lang 2 CCl_3NO_2 mit 3 CaJ_2 auf 65°, bis der grösste Theil der Flüssigkeit verschwunden war. In der Röhre zeigte sich Abscheidung von Jod und Kohle; kein Druck beim Oeffnen. Die anorganischen Salze bestanden aus Chlorcalcium, Jodcalcium und Calciumcarbonat; letzteres nur in geringer Menge. Das Jodpikrin ist demnach noch unbeständiger als das Brompikrin, das nur noch im Vacuum destillirt werden kann.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3, 598.

**) Daselbst 3, 505.

***) Daselbst 11, 83.

Marignac's Oel, $\text{CCl}_2(\text{NO}_2)_2$.

Die Einwirkung von Calciumjodid auf Dichlordinitromethan hatte dasselbe Resultat wie der vorhergehende Versuch, nur dafs beim Oeffnen der Röhre ein Gemenge von Kohlendioxyd, Sauerstoff und Stickstoff entwich.

Die anorganischen Salze bestanden wieder aus Chlor- und Jodcalcium, neben etwas kohlsaurem Kalk.

Versuche mit wasserfreiem Jodcalcium.

Da die bisherigen Versuche sämmtlich mit dem krystallwasserhaltigen Calciumjodid angestellt worden waren, so wollte ich zur Vergleichung einige Umsetzungen mit wasserfreiem Salz bewirken. Zu dem Ende wurde das Calciumjodid im Vacuum erhitzt, bis alles Wasser ausgetrieben war; es bildet dann ein weisses, lockeres Pulver.

Ich erhitzte wie bisher äquivalente Mengen des wasserfreien Calciumjodids mit organischen Chloriden im luftleer gepumpten Rohr.

Chloroform und Calciumjodid 120 Stunden lang einer Temperatur von 75° ausgesetzt, zeigte nicht die geringste Umsetzung in Jodoform. Erst bei 120° liefs sich die allmähliche Bildung von Jodoform erkennen.

Aethylenchlorid setzt sich mit wasserfreiem Jodcalcium bei 75° nicht um; die Umwandlung fängt erst über 80° an, wobei gleichzeitig der Zerfall des Aethylenjodids beginnt.

Es erhellt aus diesen Beobachtungen, dafs das Jodcalcium mit Krystallwasser sich viel reactionsfähiger erweist als das wasserfreie, indem es namentlich auch die Umsetzung der Chloride bei einer viel niedrigeren Temperatur bewerkstelligt; so kann es zur Darstellung von Jodiden Verwendung finden, bei welchen eine hohe Umsetzungstemperatur in Folge ihrer geringen Beständigkeit ganz ausgeschlossen ist. Van Rom-

burgh's *) Bericht, dafs er bei der Einwirkung von Jodcalcium auf Aethylenchlorid nur eine geringe Ausbeute erhielt, ist wohl darauf zurückzuführen, dafs hier wasserfreies Salz verwendet wurde.

Das Krystallwasser scheint auf die organischen Verbindungen keine oder nur eine geringe zersetzende Wirkung auszuüben, da sich selbst das gegen Wasser so empfindliche Acetyljodid bildet; wahrscheinlich bleibt das Wasser, so lange die Temperatur nicht hoch über den Schmelzpunkt des Calciumsalzes steigt, fest gebunden an das Jodcalcium, bezw. an das entstehende Chlorcalcium.

Für die verschiedene Wirkung des wasserhaltigen und des wasserfreien Jodcalciums lassen sich zwei Erklärungen geben. Es kann die gröfsere Befähigung des wasserhaltigen Salzes, einen Umsatz zu bewirken, darauf beruhen, dafs es bei niedriger Temperatur schmilzt und dann in innigere Berührung mit der organischen Substanz kommt. Man kann aber auch denken, dafs bei dem wasserhaltigen Salz das Wasser zunächst auf das Calciumjodid einwirke und etwas Jodwasserstoff erzeuge, dieser dann die Umsetzung des organischen Chlorids in Jodid vollziehe unter Bildung von Chlorwasserstoff, welch' letzterer wieder auf das Jodcalcium einwirke u. s. f.

Um zu entscheiden, welche von diesen beiden Erklärungen die richtigere sei, brachte ich in ein Rohr Chloroform, wasserfreies Calciumjodid und eine Quantität trockenes Chlorwasserstoffgas. Nach zehnstündigem Erhitzen bei 80° zeigte sich in der Röhre Jodausscheidung, aber keine Bildung von Jodoform. Der Chlorwasserstoff hatte das Calciumjodid zersetzt unter Bildung von Jodwasserstoff, der letztere jedoch hatte nicht substituierend gewirkt, sondern sich zersetzt.

*) Recueil des travaux chimiques des Pays Bas, I. Bd. p. 151.

Es scheint also die günstigere Wirkung des Jodcalciums mit Krystallwassergehalt in seinem niedrigen Schmelzpunkt zu liegen.

In der folgenden Tabelle sind die Chloride und Bromide zusammengestellt, bei welchen ich eine Umsetzung in Jodid versuchte, zugleich mit der Gröfse des Umsatzes, der eingetreten war. Die einzelnen Gruppen enthalten die von demselben Kohlenwasserstoff sich ableitenden Substitutionsproducte, geordnet nach der Anzahl der Halogenatome.

Name	Formel	Umsatz in Procenten
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	0 *)
Methylenchlorid	CH_2Cl_2	63,388
Chloroform	$CHCl_3$	17,401
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	14,443
Aethylenchlorobromid	$CH_2Cl \cdot CH_2Br$	92,965
Aethylenchlorid	$CH_2Cl \cdot CH_2Cl$	86,254
Aethylidenchlorobromid	$CH_2 \cdot CHClBr$	62,221
Aethylidenchlorid	$CH_2 \cdot CHCl_2$	40,600
Monochloräthylenchlorid	$CH_2Cl \cdot CHCl_2$	7,290
symm. Tetrachloräthan	$CHCl_2 \cdot CHCl_2$	1,323
Pentachloräthan	$CHCl_2 \cdot CCl_3$	1,720
Hexachloräthan	$CCl_3 \cdot CCl_3$	0
Allylchlorid	$CH_2 \cdot CH \cdot CH_2Cl$	96,294
Isopropylbromid	$CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_3$	82,066
Propylbromid	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$	76,648
Trichlorhydrin	$CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$	59,150 **)
Chloracetylchlorid	$CH_3Cl \cdot COCl$	100 **)
Chloressigsäureester	$CH_3Cl \cdot COOC_2H_5$	93,048
Dichloressigsäureester	$CHCl_2 \cdot COOC_2H_5$	91,923
Acetylchlorid	$CH_3 \cdot CO \cdot Cl$	39,258

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit geht hervor, dafs der Umsatz zwischen organischen und anorganischen Halogenverbindungen sehr wesentlich von der Zusammensetzung und der Constitution der organischen Verbindungen abhängt.

Nur die Halogenderivate der Fettreihe sind zu einem

*) Bei höherer Temperatur Spuren von Umsatz.

**) Vollständige Zersetzung des organischen Jodida.

leichten Austausch der Halogenatome befähigt. Bei den Benzolderivaten bewahren die Seitenketten wie gewöhnlich den Charakter der Fettverbindungen, was Oppenheim *), Brix und Romburgh am Benzylchlorid nachgewiesen.

Innerhalb der Klasse der Paraffinderivate finden in Beziehung auf den Umsatz nur graduelle Unterschiede statt.

Chlor und Brom lassen sich mit ungefähr gleicher Leichtigkeit durch Jod ersetzen; die Gröfse des Umsatzes bei den Chlorobromiden scheint sogar darauf zu deuten, dafs das dem Jod näher stehende Brom sich leichter substituiren läfst als Chlor.

Bei den Halogensubstitutionsproducten eines und desselben Kohlenwasserstoffs geschieht der Austausch der Halogenatome um so schneller, je weniger Halogenatome in der Verbindung sind. Bei isomeren Körpern ist der Umsatz um so gröfser, je mehr die Halogenatome in der Molekel vertheilt sind.

Die Monohalogenderivate weisen einen gröfseren Umsatz auf in den Isoverbindungen, als in den normalen.

Auffallend ist die Gröfse des Umsatzes bei solchen Verbindungen, welche die Gruppe $C=O$ enthalten. Bei den gechlorten Essigsäureestern beträgt der Umsatz 93 und 91 pC., bei Chloracetylchlorid 100 und bei Chloral 96 pC.; bei den beiden letzteren Verbindungen liefs sich allerdings ein Umsatz nur aus der Analyse der anorganischen Salze entnehmen. Bei Acetylchlorid andererseits, wo das Halogenatom an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist wie der Sauerstoff, ist der Umsatz nur 39 pC.

Die Versuche mit den Chlorobromiden zeigen, dafs wenn ein Halogenatom durch Jod ersetzt wird, sofort auch das andere der gleichen Substitution unterliegt; es gelingt nicht,

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8, 442.

Chlorojodide oder Bromojodide aus Chlorobromiden mittelst Jodcalcium darzustellen.

Diese Verhältnisse bedürfen aber noch einer weiteren Aufklärung durch das Experiment, namentlich wäre noch zu ermitteln, in welchem Zusammenhang meine Beobachtungen stehen mit den bereits angeführten der Bildung von gemischten organischen Halogenverbindungen bei der Einwirkung von Quecksilberhaloïd. Die von Löfsner *) beobachtete Bildung von Aethylenchlorobromid aus Aethylenbromid und Antimonpentachlorid ist der Wirkung des freiwerdenden Chlors beizumessen, also kein den meinigen ganz analoges Beispiel; bei überschüssigem Antimonpentachlorid entsteht Aethylenchlorid.

Auffallend ist, dafs, mit Ausnahme des schon erwähnten Versuchs von Borodin **), in welchem aus Jodoform und Sublimat Dichlorjodmethan entsteht, und des analogen von Bouchardat ***), in welchem aus Jodoform durch Einwirkung von Brom Dibromjodmethan gebildet wird, die von Simpson †) gemachte Beobachtung der Bildung von Aethylenchlorojodid aus Aethylenchlorid und Aluminiumjodid der einzige bis jetzt bekannte Fall ist, wo ein organisches Chlorojodid oder Bromojodid durch Substitution erzeugt wurde. Alle bekannten Verbindungen dieser Art sind erhalten worden durch Addition, sei es von Chlorjod oder Bromjod zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen, sei es von Halogenwasserstoff zu den Haloïdsstitutionsproducten der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Die Bildung von Chlorobromiden bei der Einwirkung von

*) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, 1876, 204.

) Diese Annalen **126, 239.

***) Dasselbst **22**, 233.

†) Bulletin de la société chimique de Paris **31**, 411.

Antimonpentachlorid oder Quecksilberchlorid auf organische Bromide, oder bei der Einwirkung von Brom auf Chlorojodide ist mehrfach beobachtet worden; doch sind auch hier keine Fälle bekannt, in welchen die Bildung der Chlorobromide durch einen eigentlichen doppelten Umsatz geschehe.

Darf man die Ergebnisse der überhaupt geringen Zahl von Beobachtungen verallgemeinern, so erscheint es möglich, schon gebundenes Jod nur *theilweise* durch Chlor oder Brom zu ersetzen, nicht aber für die beiden letzteren in organischen Verbindungen *theilweise* Jod einzuführen.

Für die synthetische Chemie liefern meine Versuche folgendes Ergebnifs :

Die organischen Jodide der Paraffinklasse lassen sich darstellen aus den entsprechenden Chloriden, Bromiden oder Chlorobromiden durch Einwirkung eines anorganischen Jodids, sofern die organische Jodverbindung überhaupt existenzfähig ist und sofern das geeignete anorganische Jodid verwendet wird. Vor allen erweist sich wasserhaltiges Calciumjodid als vortreffliches Umsatzmittel.

Ueber die Einwirkung von Halogenverbindungen des Aluminiums auf halogensubstituirte Kohlenwasserstoffe;

von Conrad Kerez *).

Die Halogenverbindungen des Aluminiums weichen bekanntlich in ihrem Verhalten gegen die des Kohlenstoffs sehr erheblich von den entsprechenden Verbindungen anderer Metalle ab.

*) Inaug.-Diss.; Tübingen 1885.