

füllt werden. Durch diese Vorzüge hat letztere Methode vorzüglich ihren bedeutenden Einfluss auf die Entwicklung der organischen Chemie ausgeübt, und wird durch dieselben mindestens für lange noch unentbehrlich sein.

Heidelberg, 27. Juni 1865.

---

Ueber die Einwirkung des Chlorjods auf  
organische Substanzen;  
von *Maxwell Simpson* \*).

In einer früheren Mittheilung \*\*) habe ich angegeben, dass das Chlorjod sich direct mit Aethylen- und Propylen-gas vereinigt. Ich habe seitdem festgestellt, dass es sich auch direct mit denjenigen Radicalen vereinigt, welche sowohl ein- als dreiatomig sind. Die Jodverbindung des Allyls und die Bromverbindung des Aldehydens, welche eine solche Atomicität besitzen, waren die von mir für diese Versuche ausgewählten Körper.

*Einwirkung des Chlorjods auf Allyljodid.* — Um diese beiden Körper sich vereinigen zu lassen, war es nur nöthig, sie zu mischen und zu schütteln. Das Chlorjod wurde in der Form einer wässerigen Lösung angewendet. Während des Schüttelns erwärmte sich das Gemische und nahm, durch das Freiwerden von Jod, eine dunkle Farbe an. Zur Vervollständigung der Einwirkung wurde es während kurzer Zeit über der Lampe mäfsig erhitzt. Auf diese Art wurde eine dunkle ölige Flüssigkeit erhalten, welche von dem

---

\*) Proceedings of the London Royal Society XIII, 540.

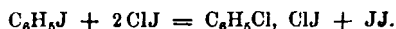
\*\*) Diese Annalen CXXVII, 372.

überschüssigen Chlorjod getrennt, mit verdünnter Kalilösung und dann mit reinem Wasser gewaschen und destillirt wurde; fast die ganze Menge der Flüssigkeit ging zwischen 190 und 215° C. über. Da zwischen 205 und 210° C. ein sehr beträchtlicher Antheil überdestillirte, wurde derselbe für sich aufgefangen und, nach vorgängiger Entfärbung durch Schütteln mit Quecksilber, analysirt; die hierbei erhaltenen Zahlen entsprechen genügend den nach der Formel  $C_6H_5Cl_2J$  sich berechnenden :

	berechnet		gefunden
$C_6$	36	15,06	15,49
$H_5$	5	2,09	2,25
$Cl_2$	71	29,70	—
J	127	53,15	—
	239	100,00.	

Dafs der Kohlenstoffgehalt zu grofs gefunden wurde, erklärt sich aus der in geringem Grade bei der Destillation der Flüssigkeit eingetretenen Zersetzung, welche durch das Freiwerden von Jod bezeugt wurde.

Ich schlage vor, diesen Körper als *Jodobichlorallyl* zu bezeichnen. Er ist ein farbloses Oel, unlöslich in Wasser, süfs und beissend schmeckend. Die folgende Gleichung erläutert die Reaction, bei welcher dieser Körper entsteht; es ist einer der Fälle, bei welchen Addition und gegenseitige Umsetzung stattfinden :



Ein Aequivalent Chlorjod wandelt durch gegenseitige Umsetzung das Allyljodid zu Allylchlorid um, und mit dem letzteren vereinigt sich das zweite Aequivalent Chlorjod direct.

*Einwirkung des Chlorjods auf Aldehydenbromid.* — Ein Gemisch von 1 Vol. Aldehydenbromid und 2 Vol. Chlorjod wurde in einer zugeschmolzenen Röhre etwa zwei Stunden lang auf 100° C. erhitzt. Die Röhre wurde dann geöffnet,

das überschüssige Chlorjod entfernt, und das entstandene dunkelgefärbte Oel mit verdünnter Kalilösung gewaschen und destillirt. Die ganze Menge der Flüssigkeit ging zwischen 175 und 200° C. über, wobei zugleich eine geringe Zersetzung unter Freiwerden von Jod statt hatte. Der zwischen 190 und 200° übergehende Antheil wurde für sich aufgesammelt und nach dem Entfernen des freien Jods durch Schütteln mit Quecksilber analysirt; die bei der Analyse gefundenen Zahlen kommen den nach der Formel  $C_4H_3BrClJ$  sich berechnenden hinreichend nahe, um keinen Zweifel darüber zu lassen, daß diese Formel die richtige ist :

berechnet			gefunden
C <sub>4</sub>	24,0	8,90	9,47
H <sub>3</sub>	3,0	1,10	1,43
Br	80,0	90,00	91,00
Cl	35,5		
J	127,0		
<hr/>			
269,5.			

Dieser Körper wird, wie ich glaube, als *Jodochlorbromaldehyden* zu bezeichnen sein. Er ist ein farbloses Oel, unlöslich in Wasser und wie der vorhergehende Körper süß und beißend schmeckend. Er entsteht durch directe Addition von 1 At. Chlorjod zu 1 At. Aldehydenbromid.

Ich habe auch Versuche angestellt über die Einwirkung des Chlorjods auf Allylcyanid, in der Erwartung, den Körper  $C_6H_5CyClJ$  und aus diesem durch Behandeln mit Kali die Säure  $C_6H_5O_3$  zu erhalten. Meine Erwartungen gingen jedoch nicht in Erfüllung. Erhitzt man jene Substanzen zusammen so wie in den vorhergehenden Fällen, so wird der ganze Jodgehalt des Chlorjods in Freiheit gesetzt, und bei dem Eindampfen der Flüssigkeit erhielt ich an der Stelle eines ölartigen Körpers ein Gemisch von Chlorammonium und einer organischen Säure, vermuthlich Crotonsäure.

Die bei diesen und bei meinen früheren Versuchen mit Aethylen- und Propylengas angewendete Chlorjodlösung wurde bereitet durch Einleiten eines Stromes von Chlorgas in 1600 Grains Wasser, worin 700 Grains Jod suspendirt waren. Das Gemische wurde kalt gehalten und während des Einleitens des Gases wiederholt umgeschüttelt; das Einleiten des Gases wurde unterbrochen, als alles Jod, bis auf eine Spur desselben, gelöst war.

Es ist sehr wahrscheinlich, dafs auch das Acetylenbromid ( $C_4H_2Br_2$ ) und ähnliche nicht gesättigte Körper direct mit Chlorjod vereinigt werden können.

---

### Ueber die Formel des flüssigen Chlorcyans; von G. Salet \*).

Wurtz hat vor 18 Jahren \*\*) ein bei  $+15,5^{\circ}$  siedendes, bei  $-5$  bis  $-6^{\circ}$  erstarrendes Chlorcyan beschrieben, welchem er zuerst die Formel  $Cy_2Cl_2$  beilegte. Diese Formel findet man jetzt in allen Lehrbüchern, obgleich Wurtz später an ihrer Stelle die einfachere Formel  $CyCl$  gab \*\*\*), auf Grund einer niemals veröffentlichten Bestimmung der Dampfdichte.

Er hat mich veranlaßt, diese Dampfdichte noch einmal für eine möglichst reine Substanz zu bestimmen, um die bezüglich der Formel etwa noch vorhandenen Zweifel zu beseitigen. Das flüssige Chlorcyan wurde durch längeres Zusammenstellen mit überschüssigem Quecksilberoxyd von

---

\*) Compt. rend. LX, 535.

\*\*) Vgl. diese Annalen LXIV, 308.

D. R.

\*\*\*) Journ. de Pharmacie XX, 14; 1851 (diese Annalen LXXIX, 280).