

104 Meyer: Ueber die Einwirkung von Chlor und

Bei der Analyse gaben 0,2367 Grm. der Quecksilberverbindung 0,4258 Grm. CO_2 und 0,1142 Grm. H_2O .

	Berechnet für $(\text{C}_9\text{H}_{11})_2\text{Hg}$:	Gefunden:
C	49,31	49,06
H	5,02	5,36

Nach ihrer Bildungsweise enthält die Verbindung das Quecksilber in Parastellung zu der normalen Propylgruppe. Sie besitzt ein bedeutendes Krystallisationsvermögen und wurde in langen, weissen, glänzenden Nadeln erhalten. Fp. 109—110°.

Ueber die Einwirkung von Chlor und Brom auf organische Bromide und Jodide;

von

Demselben.

Wie in der vorstehenden Abhandlung mitgetheilt, wurde das, für die Synthese des Cumols erforderliche Isopropylbromid nach einer neuen Methode, nämlich durch die Einwirkung von Brom auf Isopropyljodid bereitet. Die Leichtigkeit, mit welcher dieser Ersatz von Jod durch das kräftiger wirkende Halogen erfolgt, wurde Veranlassung zu einigen weiteren Versuchen über die Einwirkung von Chlor und Brom auf verschiedene organische Halogenverbindungen. Nachstehend will ich die gemachten Beobachtungen, nebst einigen, sich daran knüpfenden Bemerkungen mittheilen.¹⁾

¹⁾ Es liegt über derartige Vertretungen eine Anzahl von Angaben vor z. B.: Dumas u. Stas, Ann. Chem. **35**, 162; Butlerow, das. **111**, 251; Linnemann, das. **161**, 37. **162**, 34; Gustavson, das. **172**, 176; Simpson, JB. **1857**, S. 461; Henry, Ann. Chem. **156**, 14; Serullas, Bouchardat, Gmelin's Handbuch **1**, 270 etc. — Eine ganz andere Reaction ist die gegenseitige Umsetzung von Alkyl- und Metallverbindungen mit verschiedenen Halogenen, z. B. $2\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{PbCl}_2 = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{PbJ}_2$, sowie auch Umsetzungen nach dem Schema: $\text{RCl} + \text{HJ} = \text{RJ} + \text{HCl}$.

Darstellung von Isopropylbromid aus Isopropyljodid.

Brom wirkt auf Isopropyljodid sehr heftig ein. Unter zischendem Geräusch wird jeder Tropfen augenblicklich aufgenommen, während sich massenhaft Jod abscheidet. Eine geringe Entwicklung von HBr zeigt, dass neben der Hauptreaction in untergeordnetem Grade auch Substitution von Wasserstoff erfolgt. Diese wird möglichst eingeschränkt, wenn man das Brom nur langsam zutropfen lässt und für niedrigere Temperatur sorgt. Es ist nothwendig, einen Ueberschuss an Brom anzuwenden, da sonst die Zersetzung nicht vollständig ist; das $1\frac{1}{2}$ -fache der theoretischen Menge erwies sich als genügend. — Ein Versuch, die Reaction dadurch zu mässigen, dass man die beiden Körper unter Wasser auf einander einwirken liess, führte nur zu partieller Umsetzung.

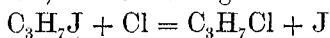
Man führt die Operation zweckmässig in einem geräumigen, durch Wasser gekühlten Kolben aus, welcher mit Rückflusskühler und Tropftrichter verbunden ist; letzterer enthält das einzuführende Brom. Die Masse wird gegen Ende durch Jodausscheidung fest. Nachdem alles Brom hinzugetropft, überlässt man das Gemenge noch eine Zeit lang sich selbst, wäscht dann mit Natronlauge und Wasser, trocknet und rectificirt. Der grösste Theil geht sofort zwischen 58° — 63° über, während der Siedepunkt des Isopropylbromids zu ca. 60° angegeben wird.¹⁾ — Die Ausbeuten fallen sehr gleichmässig aus. In einer Operation wurden aus 100 Grm. $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ und 65 Grm. Brom 45 Grm. $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ erhalten; in einer zweiten aus 200 Gr. $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ und 125 Gr. Brom 90 Gramm, und in einer dritten aus der gleichen Menge wieder 90 Gramm $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$. Die, bei der Rectification oberhalb 63° siedenden Antheile wurden noch einmal destillirt, wobei noch einmal 60 Grm. richtig siedendes Isopropylbromid erhalten wurden. Im Ganzen betrug also die Ausbeute aus 500 Grm. $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{J}$: 285 Grm.

¹⁾ Normales $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ siedet bei 70° — 71° .

$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ vom Siedepunkt $58^\circ\text{--}63^\circ$; das ist $78,8\%$ der Theorie. — Bei nochmaliger Rectification wurden hieraus schliesslich 260 Gramm eines Bromides erhalten, welches vollständig zwischen $58\text{--}60^\circ$, zum grössten Theil von $58\text{--}59^\circ$ (uncorr.) übergang, und auch nach längerem Aufbewahren farblos blieb.

Auf CH_3J und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ wirkt Brom ganz ähnlich wie auf $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{J}$.

Auch Chlor verdrängt, wie nicht anders zu erwarten, und auch von anderen Beobachtern schon festgestellt wurde, das Jod aus seinen Alkylverbindungen. In 5 Gr. $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{J}$, welche sich in einem, mit Kühlröhre versehenen Kölbchen befanden, wurde die, der Gleichung



entsprechende Menge Chlor eingeleitet, welche mittelst einer abgewogenen Menge $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ aus concentrirter Salzsäure entwickelt wurde. Das Chlor war nicht gewaschen und nicht getrocknet. Die Flüssigkeit färbte sich durch Ausscheidung von Jod sehr bald dunkel braun, kleine Mengen von Joddämpfen wurden sichtbar. Da sich die Flüssigkeit ein wenig erwärmte, so wurde während des Versuchs mit Wasser gekühlt. Das Chlor wurde ganz vollständig zurückgehalten; am Ende des Kühlrohrs war mittelst Indigopapiers keine Spur davon nachzuweisen. Nach Beendigung der Chlorentwicklung hatte sich viel Jod krystallinisch abgeschieden; ein erheblicher Theil war noch in der Flüssigkeit gelöst und konnte ihr durch Natronlauge entzogen werden. Er fiel beim Ansäuern der alkalischen Lösung nieder, wobei wiederum keine Chlorentwicklung wahrnehmbar war. — Im Zuleitungsrohr hatte sich während der Operation eine kleine Menge einer gelben Substanz, vielleicht Chlorjod, abgesetzt. — Bei der Untersuchung des Reactionproduktes zeigte sich, dass es theils sehr leicht flüchtige, theils höher siedende Körper enthielt; das Thermometer stieg schliesslich auf 80° . Wahrscheinlich war eine gewisse Menge $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ [Sdp. 37°] gebildet, daneben aber vermuthlich noch Substitutionsprodukte, vielleicht $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$, oder auch $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$ (das höher siedende war schwach röthlich gefärbt).¹⁾

Während also $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{J}$ das Chlor vollständig fixirt, erwies sich letzteres gegenüber dem $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ zu meiner Ueber-

¹⁾ Linnemann, (Ann. Chem. 136, 48) erhielt bei Einwirkung von überschüssigem Chlor auf $i\text{-Propyljodid}$ Trichlorhydrin; Berthelot (Ann. Chem. 155, 107) ein Tetrachlorpropan, $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_4$.

raschung ohne alle Wirkung. Der Versuch wurde ganz in der eben beschriebenen Weise ausgeführt. Es trat keine merkliche Erwärmung ein, Chlor entwich, und eine irgend nennenswerthe Abscheidung von Brom war nicht zu constatiren. Nachdem alles $K_2Cr_2O_7$ zersetzt, wurde das Produkt mit Natronlauge gewaschen. Die alkalische Lösung entwickelte beim Ansäuern stark Chlor, aber Brom wurde nicht abgeschieden. — Bei der Destillation stieg das Thermometer sofort auf 60° , und zwischen 60° — 63° ging alles über. Es wurde also nur unverändertes $i-C_3H_7Br$ zurückgewonnen; das Chlor hatte keine Umsetzung bewirkt, obwohl es sich, wie aus dem obigen hervorgeht, erheblich im $i-C_3H_7Br$ gelöst hatte.

Das Verhalten von Chlor zum $i-C_3H_7Br$ erscheint sehr auffallend, wenn man bedenkt, mit welcher Leichtigkeit die Metallverbindungen des Broms durch freies Chlor zerlegt werden. Die relativen Affinitätsverhältnisse der Halogene scheinen hiernach gegenüber dem Kohlenstoff sich anders zu gestalten, als gegenüber den Metallen. Während aus den Verbindungen der letzteren Jod durch die beiden andern Halogene, Brom durch Chlor verdrängt wird, wird aus der Verbindung mit Kohlenstoff, soweit die obigen Erfahrungen reichen, nur Jod durch Chlor oder Brom verdrängt, nicht aber Brom durch Chlor.¹⁾

Es ist von einigem Interesse, die, auf die fraglichen Reactionen bezüglichen thermochemischen Daten in Betracht zu ziehen. Für die Vereinigung der Halogene mit Kalium

¹⁾ Ich habe in der Literatur nur eine Angabe finden können, nach welcher eine solche Verdrängung von Brom durch Chlor beobachtet worden ist: Bourgoïn (Bull. 23, 4) erhielt bei der Einwirkung von Chlor auf das symmetrische $C_2H_2Br_4$ den Körper CCl_4Br_2 . Besonders merkwürdig ist aber die Beobachtung von Lescœur (Bull. 29, 483), welcher beim Einleiten von Chlor in Aethylbromid zwei isomere Körper C_2H_4ClBr und drei von der Formel $C_2H_3Cl_2Br$ erhielt. Hier wurde also Wasserstoff durch Chlor ersetzt, nicht aber Brom; auch in dem von Bourgoïn beobachteten Falle blieb ja noch ein Theil des Broms in der Verbindung zurück, während schon der ganze, noch vorhandene Wasserstoff durch Chlor ersetzt war. — Um so bemerkenswerther ist es, dass die beiden locker gebundenen Chloratome des $SbCl_5$ das Brom verhältnissmässig leicht aus seiner Verbindung mit Kohlenstoff verdrängen, wie neuerdings Henry in einer ganzen Reihe von Fällen constatirt hat (Bull. 42, 262; s. auch Lössner, dies. Journ. [2] 13, 421.) Aber auch auf diese Weise wurde stets nur ein Theil der Bromatome durch Chlor ersetzt; z. B. aus CH_3Br — $CHBr_2$ der Körper CH_2Br — $CHCl_2$ erhalten. — PCl_5 wirkt nicht in derselben Weise (doch wird Jodoform durch dieses Reagens in Chloroform übergeführt). Eine Bemerkung verdient noch die Angabe Paternò's (JB. 1871, S. 259) welcher aus Pentachloräthan durch Einwirkung von

108 Meyer: Ueber die Einwirkung von Chlor und

und Natrium in wässriger Lösung sind die folgenden Wärmetönungen gemessen worden.¹⁾

K, Cl: + 101 170°	Na, Cl: + 96510°
K, Br: + 90 230°	Na, Br: + 85580°
K, J: + 75 020°	Na, J: + 70300°

Die Substitutionen der Halogene in ihren Metallverbindungen sind hiernach leicht verständlich, da die hauptsächlich stattfindenden Reactionen dieser Art stets von positiven Wärmetönungen begleitet sind. Für die folgenden Umsetzungen:

1. $\text{KBr} + \text{Cl} = \text{KCl} + \text{Br}$
2. $\text{KJ} + \text{Cl} = \text{KCl} + \text{J}$
3. $\text{KJ} + \text{Br} = \text{KBr} + \text{J}$

berechnen sich die folgenden Wärmetönungen:

1. $101\,170 - 90\,230 = + 10\,940^\circ$
2. $101\,170 - 75\,020 = + 26\,150^\circ$
3. $90\,230 - 75\,020 = + 15\,210^\circ$

Für die Kohlenwasserstoffverbindungen der Halogene liegen in der i-Propylreihe, soviel mir bekannt, noch keine numerischen Daten vor. Für die Bildung der entsprechenden Methyl- und Aethylverbindungen aber hat Jul. Thomsen²⁾ die Wärmetönungen ermittelt und desgleichen auch für das normale Propylchlorid und -bromid. — Thomsen giebt für die betreffenden Körper die folgenden Bildungswärmen an:

CH_3Cl : + 21970°	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$: + 29550°	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$: + 36020°
CH_3Br : + 14210°	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$: + 21840°	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$: + 29110°
CH_3J : + 2840°	$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$: + 9930°	

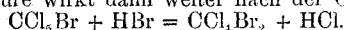
In der Methylreihe ergeben sich hieraus die folgenden Verhältnisse:

Umsetzung:	Wärmetönung:
$\text{CH}_3\text{Br} + \text{Cl} = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Br}$	$21970 - 14210 = + 7760^\circ$
$\text{CH}_3\text{J} + \text{Cl} = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{J}$	$21970 - 2840 = + 19130^\circ$
$\text{CH}_3\text{J} + \text{Br} = \text{CH}_3\text{Br} + \text{J}$	$14210 - 2840 = + 11370^\circ$

In der Aethylreihe:

Umsetzung:	Wärmetönung:
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{Br}$	$29550 - 21840 = + 7710^\circ$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{J}$	$29550 - 9930 = + 19620^\circ$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{Br} = \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{J}$	$21840 - 9930 = + 11910^\circ$

Brom einen Körper $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{Br}_2$ erhielt. Dies sieht auf den ersten Blick wie eine Verdrängung von Chlor durch Brom aus. Offenbar substituiert aber zunächst das Brom den Wasserstoff und die hierbei entstehende Bromwasserstoffsäure wirkt dann weiter nach der Gleichung:



¹⁾ Jul. Thomsen, Thermochem. Untersuch. 3, 232, 235.

²⁾ Thermochem. Untersuch. 4.

In der Propylreihe:



Dass die Isopropylverbindungen analoge Verhältnisse darbieten müssen, unterliegt wohl keinem Zweifel.

Es berechnen sich also für alle, hier gedachten Umsetzungen sehr beträchtliche positive Wärmetönungen, und man sollte demgemäss erwarten, dass auch das an Kohlenstoff gebundene Brom durch freies Chlor ersetzt werden müsste. Zudem wurde bei meinem Versuche das Chlor gasförmig angewandt und löste sich im Verlaufe der Operation zum grossen Theil in der Flüssigkeit auf. Die hierdurch freiwerdende Wärme hätte der zu erwartenden Umsetzung noch zu gute kommen können.

Wenn trotzdem das i-Propylbromid unangegriffen blieb, so möchte man geneigt sein, in diesem Ausbleiben der Umsetzung ein neues Argument gegen die Correktheit des Berthelot'schen Satzes zu erblicken, nach welchem ein jedes System von chemisch differenten Körpern stets zur Bildung derjenigen Combination hinstrebt, welche den geringsten Energieinhalt besitzt, durch deren Bildung also die grösste Wärmemenge entwickelt wird. Ausgeschlossen ist freilich nicht, dass die, bei gewöhnlicher Temperatur ausgebliebene Reaction sich bei Anwendung eines höheren Temperaturgrades dennoch vollziehen würde. Wie dem aber auch sei: in jedem Falle bestätigt die im vorstehenden mitgetheilte Erfahrung von neuem den Schluss, dass die Thermochemie noch weit davon entfernt ist, sichere Anhaltspunkte für die Vorausbestimmung des Eintritts oder Ausbleibens chemischer Reactionen zu gewähren.

Die Inversion des Rohrzuckers durch Benzoësäure und die Oxybenzoësäuren;

von

M. Koral.

In der Abhandlung von Prof. Dr. Ostwald, „Ueber den Einfluss der Zusammensetzung und Constitution der Säuren auf ihre electricische Leitfähigkeit“¹⁾, kam dieser

¹⁾ Dies. Journ. [2] 32, 300. (1885.)