

Natronlauge im verschlossenen Rohr bei Ausschluss der Luft immer mehr vermindert und schliesslich wohl ganz verschwindet, denn schon nach dreimaliger Behandlung betrug derselbe nur noch 1,3 pC.

6) Ueber einige Substitutionsproducte des Methylenchlorids;

von Dr. R. Höland.

Um die Frage zur Entscheidung zu bringen, ob die *Kohlensäureaffinitäten* des Kohlenstoffs gleich seinen *Kohlenoxydaffinitäten* sind, ist es nothwendig, Verbindungen herzustellen, welche gleich zusammengesetzt sind, aber die verschiedenen Elemente einmal an Stelle der Kohlensäureaffinitäten, ein anderes Mal an Stelle der Kohlenoxydaffinitäten enthalten. Die Gleichheit oder Ungleichheit dieser Producte ergiebt die Gleichheit oder Ungleichheit genannter Affinitäten.

Ich hoffte mit Hülfe der *Methylenverbindungen* diese Frage zur Entscheidung bringen zu können.

Dass das Chlor, Brom und Jod im Methylenchlorid, -bromid und -jodid aber durch Kohlenoxydaffinitäten festgehalten wird, ergiebt die Einwirkung des Ammoniaks in alkoholischer Lösung auf diese Verbindungen, indem dasselbe, wie mich ein Versuch gelehrt hat, sich umsetzt zu *Salmiak* und *Hexamethylenamin*, also dasselbe Product liefert wie Methylaldehyd und Ammoniak.

Als ich nämlich im zugeschmolzenen Rohr die berechneten Mengen Methylenchlorid und Ammoniak in *alkoholischer Lösung* zunächst im Wasserbade, später im Luftbade bei einer Temperatur von 125° erhitzte, fing der Inhalt bereits nach kurzer Zeit an Krystalle an den Wandungen des Rohres

anzusetzen. Als keine weitere Vermehrung derselben eintrat, wurde das Rohr geöffnet. Der Inhalt roch noch sehr stark nach Ammoniak. Nachdem die Flüssigkeit von den Krystallen abfiltrirt, wurden die letzteren untersucht. Sie bestanden aus *Chlorammonium*, wie mit Natronlauge und auch mit Platinchlorid festgestellt wurde. Das Filtrat wurde der Destillation unterworfen. Das Destillat mit Wasser gemischt, schied noch unzersetztes Methylenchlorid ab. Es roch noch stark nach Ammoniak und wurde deshalb mit Chlorwasserstoffsäure nahezu neutralisirt, zuletzt zur Trockne gebracht. Der verbleibende Rückstand bestand aus Chlorammonium und einer dies gelbfärbenden Substanz. Derselbe wurde deshalb mit Alkohol und Aether in der Kälte behandelt, wodurch der die Färbung verursachende Körper in Lösung ging. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde der erhaltene Rückstand für sich gelinde erhitzt. Dabei wurde ein farbloses grofskrystallinisches Sublimat erhalten, welches die Eigenschaften des *Hexamethylenamins* besafs*).

Freilich konnte kaum daran gedacht werden, das *Methylenjodid* in den Kreis der Versuche zu ziehen, da dasselbe, wie Arnhold gefunden hat, durch Chlor sowohl als durch Brom in der Art zersetzt wird, dafs diese beiden Halogene mit Leichtigkeit das Jod verdrängen, ohne zunächst substituierend zu wirken. Indefs konnte doch das gebundene Chlor anders wirken als das freie, und so habe ich folgenden Versuch mit *Phosphorpentachlorid*, welch letzteres ja bekanntlich zwei Atome Chlor lockerer gebunden enthält, als die übrigen, angestellt.

*) Bei der Einwirkung von verdünntem wässerigen Ammoniak auf Methylenchlorid entsteht nach G. André (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19 R., 682) bei 140° : Salmiak, Methylammoniumchlorid und Ameisensaures Ammoniak.

5,3 g Methylenjodid wurden mit 8,3 g Phosphorpentachlorid in ein Rohr eingeschlossen und letzteres im Wasserbad einer Temperatur von 60° ausgesetzt. Da nach mehrstündigem Erwärmen der Inhalt des Rohres unverändert schien, auch beim Oeffnen desselben kein Druck wahrgenommen werden konnte, wurde allmählich höher erhitzt.

Bei $+70^{\circ}$ fing nach kurzem Erwärmen die Abscheidung von Jod an, und nach zwei Stunden war der gesammte Inhalt des Rohres von Krystallen freien Jods durchwachsen. Beim Oeffnen des Rohres entwich äußerst lebhaft *Chlorwasserstoff*. Der Inhalt bestand, nach der Wegnahme des noch unzersetzten Phosphorpentachlorids und Jods, aus *Methylenchlorid* nebst einer Spur *Chloroform*. Hieraus kann man ersehen, daß das Chlor auch in ziemlich festgebundenem Zustande das Jod austreibt, ohne vorher Wasserstoff substituierend gewirkt zu haben. Mit Hülfe des *Methylenbromids* dagegen glaubte ich dies Ziel erreichen zu können.

Da Arnhold bei der Einwirkung des freien Broms auf Methylenchlorid in höherer Temperatur *Bromchloroform* (CHBrCl_2) und *Bromchlorkohlenstoff* (CBr_2Cl_2) erhalten hat, so war es wichtig zu erfahren, ob sich im Methylenbromid der Wasserstoff durch Chlor ersetzen lasse und ob man dabei schließlich zu demselben Bromchlorkohlenstoff gelangen würde, welchen Arnhold gewann.

Da ein Versuch, freies Chlor auf Methylenbromid einwirken zu lassen, ergeben hatte, daß zunächst eine Verdrängung des Broms im Methylenbromid stattfindet, ohne daß eine Substitution des Wasserstoffs eintritt, so mußte versucht werden, mit Hülfe von Verbindungen des Chlors die Wasserstoffsubstitution ohne vorherige Verdrängung des Broms zu erreichen. Dies habe ich gleichfalls mit Phosphorpentachlorid versucht.

Henri*) hat bereits Antimonpentachlorid auf Methylenbromid einwirken lassen, um zum Methylenchlorobromid CH_2BrCl zu gelangen. Der Erfolg entsprach indess seinen Erwartungen nicht, denn die dabei beobachtete Reaction soll eine ziemlich langsame gewesen sein, und er erhielt als Endproduct ein Gemisch von *Methylenchlorid* und unzersetztem Methylenbromid.

Ich habe das Methylenbromid nach der zuerst von Butlerow**) gefundenen und dann von Henri***) näher untersuchten Methode aus dem Methylenjodid mittelst Brom dargestellt und auf diese Weise 62,5 pC. erhalten, während sich nahezu 65 pC. berechnen.

Einwirkung von 1 Mgt. Phosphorpentachlorid auf Methylenbromid.

9 g Methylenbromid (1 Mgt.) wurden mit 11 g Phosphorpentachlorid (1 Mgt.) in ein Rohr eingeschlossen und im Luftbad erhitzt. Es trat keine Bromfärbung auf, wohl aber erfolgte bereits bei 120° lebhafte Einwirkung und Entwicklung von Chlorwasserstoff. Bei 190° war die Reaction vollendet und entwich beim Oeffnen des Rohres kein Gas mehr.

Als nur noch wenig festes Phosphorpentachlorid im Rohr wahrgenommen werden konnte, trat eine geringe Braunfärbung des Inhalts ein. Nach beendigter Einwirkung war sämtliches feste Phosphorpentachlorid verschwunden.

Der Inhalt des Rohres wurde in einen Tropftrichter entleert, und aus diesem in gut gekühltes Wasser eingetropft, wobei ziemliche Erwärmung eintrat. Die über dem Oele stehende wässrige Flüssigkeit wurde abgehoben und das

*) Annal. chim. et phys. [5] **30**, 269.

) Diese Annalen **111, 251.

***) Annal. chim. et phys. [5] **30**, 266 bis 274.

gelbbraune Oel mit Natronlauge und Wasser gewaschen, wobei die Färbung theilweis verschwand. Das gewaschene und getrocknete ölförmige Product wurde der Destillation unterworfen. Dabei zeigte sich, dafs nur noch Spuren von unzersetztem Methylenchlorid vorhanden waren. Der grösste Theil des Products siedete nämlich über 100°, ein ganz geringer etwa bei 80°. Der über 100° siedende Theil wurde wiederholt destillirt, und es gelang einen festen Körper heraus zu rectificiren, der über 170° seinen Siedepunkt hatte. Das zwischen 100 und 150° Siedende konnte nicht weiter getrennt werden. Da bei der Einwirkung von zwei Mischungsgewichten Phosphorpentachlorid auf Methylenchlorid dieselben Producte erhalten wurden, so habe ich dieselben vereinigt und sie zusammen weiter behandelt, wie folgt.

Einwirkung von 2 Mgt. Phosphorpentachlorid auf Methylenbromid.

9 g Methylenbromid (1 Mgt.) und 22 g Phosphorpentachlorid (2 Mgt.) wurden in verschiedenen Röhren zusammen eingeschlossen und im Luftbad erhitzt. Die Einwirkung verläuft bei derselben Temperatur und unter denselben Umständen, wie beim vorigen Versuch. Als etwa die Hälfte des festen Phosphorpentachlorids verschwunden war, trat die oben erwähnte Braunfärbung ein.

Die Einwirkung wurde deshalb unterbrochen, der flüssige Inhalt des Rohres in einen Tropftrichter gebracht und allmählich zu kaltem Wasser fliefsen gelassen. Nach der Zersetzung wurde wie im vorigen Versuch verfahren.

Das gewonnene Oel lieferte bei der Rectification gleichfalls von 80 bis 190° siedende Producte. Es wurde deshalb alles über 150° Siedende von dem Niedrigsiedenden getrennt und für sich rectificirt. Nach wiederholter Rectification gelang es, einen festen Körper, über 180° siedend, zu isoliren.

Derselbe wurde zwischen Fließpapier ausgepresst und geschmolzen. Nach dem Trocknen besaß er den Siedepunkt 189° und den Schmelzpunkt 92° , sowie auch die übrigen charakteristischen Eigenschaften von *Kohlenstofftetrabromid* CBr_4 .

Von dem zwischen 100 und 150° siedenden Oele wurde zunächst alles unter 120° und von diesem alles unter 110° Siedende getrennt. Das letzte Product wurde jetzt im Wasserbad der Destillation unterworfen und es gelang so, über die Hälfte von seinem Volum dadurch zu trennen. Dieser Theil siedete von 78 bis 80° . Die Analyse ergab folgende Resultate :

0,4460 g Substanz lieferten bei der Verbrennung mit CuO 0,125 $\text{CO}_2 = 0,0341 \text{ C} = 7,6 \text{ pC. C}$ und $0,0098 \text{ H}_2\text{O} = 0,0011 \text{ H} = 0,3 \text{ pC. H}$.

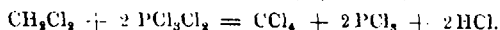
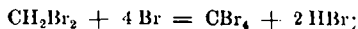
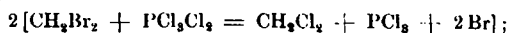
I. 0,2730 g derselben Substanz gaben 0,0118 Halogensilber, auf Chlor berechnet $= 0,2503 \text{ Cl} = 91,7 \text{ pC. Cl}$.

II. 0,4685 g gaben 1,7385 Halogensilber, oder auf Chlor berechnet $= 0,4301 \text{ Cl} = 91,8 \text{ pC. Cl}$.

Nach dieser Analyse, wie auch nach seinen sonstigen Eigenschaften stimmt der Körper mit *Kohlenstofftetrachlorid* CCl_4 , dem noch eine Spur Methylenbromid anhängt, überein :

Berechnet		Gefunden		
			I.	II.
C	7,8	7,6	—	—
Cl_4	92,2	—	91,7	91,8
100.				

Diese Versuche haben also ergeben, daß auch mit Hülfe von locker gebundenem Chlor eine Substitution des Wasserstoffs ohne eine vorherige Verdrängung des Broms nicht zu erreichen ist. Der Hergang verläuft offenbar nach folgenden Gleichungen :



Wenngleich bei der Einwirkung von Chlor- und Bromverbindungen des Jods auf Wasserstoff haltende Substanzen gemeinhin die Reaction so verläuft, dafs der Hauptsache nach unter Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffbildung Chlor- oder Bromsubstitutionsproducte entstehen, so wird gleichzeitig doch auch etwas von Jodsubstitutionsproducten hierbei mitgebildet. Deshalb vornehmlich habe ich auch die Einwirkung der Jodchloride und -bromide auf das Methylenchlorid studirt, ehe ich dazu überging, Polyjodide auf dasselbe einwirken zu lassen.

Einwirkung von Jodmonochlorid auf Methylenchlorid.

A. 8 g Methylenchlorid (1 Mgt.) und 32,4 g Jodmonochlorid (2 Mgt.) wurden im zugeschmolzenen Rohr von 100 bis 220° im Luftbad erhitzt. Bei 110° beginnt die Einwirkung. Es entweicht *Chlorwasserstoff*, gegen Ende der Einwirkung eine Spur *Jodwasserstoff*.

Schon nach kurzer Zeit hatte sich im Rohr Jod in Krystallen ausgeschieden. Nach beendiger Einwirkung wurde der Inhalt mit verdünnter Natronlauge aus dem Rohr herausgespült und mit Wasserdämpfen destillirt. Das nur wenig violett gefärbte ölige Product wurde nach nochmaligem Entfärben, Waschen und Trocknen der Rectification unterworfen. Es gelang, dasselbe in drei Fractionen zu zerlegen, von denen

a) die erste bei + 41° siedete, demnach aus unzersetzt gebliebenem *Methylenchlorid* bestand,

b) die zweite den Siedepunkt + 62° besafs. Seinem Siedepunkt nach war dieß *Chloroform*, mit dem es auch seinen übrigen Eigenschaften nach übereinstimmte.

c) Der Rest erstarrte in dem Destillirkölbchen. Nach seiner Aufnahme in Aether und dem Verdunsten des letzteren stellte derselbe schön glänzende farblose Nadeln dar, die sich als *Perchlorbenzol* (Julin's Chlorkohlenstoff C_6Cl_6) erwiesen.

B. 4,25 g Methylenchlorid (1 Mgt.) wurden mit 32,5 g Jodmonochlorid (4 Mgt.) analog wie im vorigen Versuch behandelt. Der Einwirkungsverlauf, sowie die nach der Beendigung der Reaction erhaltenen Producte waren dieselben wie im vorigen Versuch.

Einwirkung von Jodtrichlorid auf Methylenchlorid.

4,25 g Methylenchlorid (1 Mgt.) und 12 g Jodtrichlorid (1 Mgt.) wurden zunächst im Wasserbad auf einander einwirken gelassen. Nach kurzer Zeit hatte sich sämtliches Jodtrichlorid gelöst und schied sich beim Erkalten in prachtvollen Krystallen wieder aus.

Da indefs beim Oeffnen des Rohres kein Druck wahrgenommen werden konnte, wurde das Rohr im Luftbad höher erhitzt und die Temperatur allmählich bis 210° gesteigert. Die Einwirkung begann bei 120° unter Bildung von Chlorwasserstoff. An den Wandungen des Rohrs schied sich beim Erkalten Jod in Krystallen ab. Nach beendeter Reaction wurde das Product in gleicher Weise wie im vorigen Versuch behandelt. Es bestand aus *Methylenchlorid*, *Chloroform* und *Perchlorbenzol*.

Aus dem Methylenchlorid entsteht bei diesen Einwirkungen also zunächst immer *Chloroform* und sodann merkwürdigerweise nicht Kohlenstofftetrachlorid, sondern der Chlorkohlenstoff, der sich aus Chloroform in höherer Temperatur bildet, nämlich *Julin's Chlorkohlenstoff* oder *Perchlorbenzol*.

Jodhaltige Producte waren wohl entstanden, wie die immer wiederkehrende Violettfärbung des flüssigen Destillats zeigte, indefs nicht in solcher Menge, dafs sie hätten isolirt werden können.

Einwirkung von Jodmonobromid auf Methylenchlorid.

A. 8,5 g Methylenchlorid (1 Mgt.) wurden mit 25,4 g Jod und 16 g Brom (= 2 Mgt. JBr) im zugeschmolzenen

Rohr von 100 bis 200° im Luftbad erhitzt. Die Einwirkung begann bei 110° und war mit 180° beendet; das entweichende Gas bestand zum Theil aus Jodwasserstoff, zum Theil aus Chlorwasserstoff. Nach etwa sechswöchentlichem Erhitzen wurde das Rohr seines Inhalts entleert, der letztere mit verdünnter Natronlauge bis zur völligen Entfärbung behandelt und das gebildete ölige Product mit Wasserdämpfen überdestillirt. Anfangs ging farbloses Oel über, später traten Krystalle im Kühler auf. Diese letzteren wurden in Aether gelöst und derselbe verdunstet. Dabei wurden dieselben wieder erhalten. Aus Alkohol umkrystallisirt erschienen sie als gelbe glänzende Schuppen von safranähnlichem Geruch und dem Schmelzpunkt 119°. Danach erwiesen sie sich also als *Jodoform*.

Das übergegangene Oel entwässert und der Rectification unterworfen zeigte sich als zum größten Theil aus unzersetztem Methylenchlorid bestehend. Der geringere Theil destillirte über 150°, konnte indeß, da seine Menge klein war und bei der Rectification immer neue Zersetzung unter Jodabscheidung eintrat, in einem zur Analyse geeigneten Zustand nicht erhalten werden.

Hierbei also traten als wesentliche Substitutionsproducte in der That *jodirte* Körper auf. Möglicherweise war Kohlenstofftetrajodid mit gebildet worden, das bei der Destillation mit Wasserdämpfen nach Gustavson*) Jodoform erzeugt.

B. 6,3 g Methylenchlorid (1 Mgt.) wurden mit 38 g Jod und 24 g Brom (= 4 Mgt. JBr) in ein Rohr eingeschlossen und in gleicher Weise wie im vorigen Versuche auf einander einwirken gelassen. Hierbei entwich während der ganzen Einwirkung Jodwasserstoff. Nach Beendigung derselben wurde der Inhalt des Rohrs analog wie im vorigen Versuch behandelt.

*) Diese Annalen **173**, 176.

Das durch Destillation mit Wasserdämpfen erhaltene Product war ein vollständig farbloses Oel, welches aber beim Stehen im Licht sich stets violett färbte, also eine jodhaltige Verbindung enthielt. Um eine Zersetzung dieser durch den Sauerstoff der Luft zu verhüten, wurde die Rectification im Kohlensäurestrom vorgenommen. Methylenchlorid war nicht mehr vorhanden, dagegen destillirte

a) ein bei 131° siedendes Oel, welches besonders beim Erwärmen einen stechenden Geruch besaß und stark zum Husten reizte.

0,2580 g Substanz lieferten 0,6375 Halogensilber = 247,1 pC.

Diesen analytischen Resultaten sowie seinen übrigen Eigenschaften nach erwies sich dasselbe als *Jodochloroform* CHJCl_2 (es berechnet sich auf Jodochloroform 247,4 pC. Halogensilber), das heisst, dieselbe Verbindung, welche A. Borodine *) durch Destillation eines Gemisches von Quecksilberchlorid und Jodoform erhalten hat.

b) Bei 185° eine durch überschüssiges Jod violett gefärbte Flüssigkeit, welche in der Vorlage erstarrte. Dieselbe wurde mit verdünnter Natronlauge vom Jod befreit, darauf mit Wasser gewaschen, zwischen Fließpapier trocken gepreßt und dann über Schwefelsäure gestellt.

I. 0,4070 g Substanz lieferten 0,9130 Halogensilber = 224,3 pC. und

II. 0,3050 g derselben Substanz lieferten 0,6840 Halogensilber = 224,2 pC.

Danach ist die Substanz also *Dijoddichlorkohlenstoff* CJ_2Cl_2 .

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
$\text{Ag}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{J}_2 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix}\right.$	224,6	224,3	224,2.

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

Dijoddichlorkohlenstoff stellt kleine glänzende Schuppen dar, die einen dem Kohlenstofftetrabromid ähnlichen, jedoch bedeutend schärferen Geruch besitzen. An der Luft färben sie sich bräunlich-violett. Sie schmelzen bei $+ 85^{\circ}$ unter Zersetzung und Bräunung. Lösungsmitteln gegenüber scheinen sie nicht sehr beständig zu sein, denn mit Aether oder Alkohol zusammen färben sie dieselben sogleich braun.

Einwirkung von Jodtribromid auf Methylenchlorid.

5 g Methylenchlorid (1 Mgt.) wurden mit 15 g Jod und 28,5 g Brom ($= 2$ Mgt. JBr_3) im verschlossenen Rohr allmählich von 100 bis 180° erhitzt: bei 110° begann die Einwirkung. Das Rohr wurde täglich zweimal geöffnet, um das gebildete Gas, welches sich als Bromwasserstoff erwies, entweichen zu lassen. Ueber 180° erhitzt war beim Oeffnen des Rohrs kein Druck mehr wahrnehmbar und mußte deshalb angenommen werden, dafs die Einwirkung beendet sei.

Nun wurde der Inhalt des Rohrs mit verdünnter Natronlauge herausgespült, durch weiteres Zusetzen von Natronlauge entfärbt und das gebildete Oel mit Wasserdämpfen überdestillirt. Anfangs destillirte ein farbloses Oel, später ein im Kühler haften bleibender fester Körper. Letzterer wurde mittelst Aether aus dem Kühler herausgespült und die Aetherlösung mit dem zuerst übergegangenen öligen Product vereinigt.

Nach der Entwässerung wurde der Aether im Wasserbad entfernt und hierauf das Oel der Rectification unterworfen. Dasselbe liefs sich in unzersetzt gebliebenes Methylenchlorid und einen bei 188 bis 189° siedenden Körper trennen. Der letztere wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und besafs, aus letzterem krystallisirt, den Schmelzpunkt 92° .

0,2910 g Substanz lieferten $0,0384 \text{ CO}_2 = 0,0104 \text{ C} = 3,6 \text{ pC. C}$
und $0,0065 \text{ H}_2\text{O} = 0,0007 \text{ H} = 0,025 \text{ pC. H}$.

0,3815 g derselben Substanz lieferten 0,8630 Halogensilber = 226,5 pC. oder auf Brom berechnet 96,2 pC. Br.

Die Krystalle waren demnach wasserstofffrei. In Bezug auf Schmelzpunkt und Siedepunkt sowohl, wie auch nach den Resultaten der Analyse stimmen dieselben mit *Kohlenstofftribromid* CBr_4 überein.

	Berechnet	Gefunden
C	3,6	3,6
Br ₄	96,4	96,2
	100	99,8.

Ein zweiter Versuch wurde in gleicher Weise wie der vorige ausgeführt, nur dafs, als sich herausgestellt hatte, dafs noch Methylenchlorid unangegriffen war, schliesslich, als die Reaction beendet, noch einmal so viel Brom zu den Röhren gefügt und weiter, zuletzt auf 210° , erhitzt wurde.

Diesmal konnten bei der Rectification die verschiedenen Producte isolirt werden und zwar :

- a) eine bei 150° siedende Flüssigkeit,
- b) ein bei 190° siedender fester Körper,
- c) ein bei 215° siedender fester Körper.

a) Die bei 150° siedende Flüssigkeit war ein farbloses Oel von angenehmem Geruch, welches sich bei längerem Stehen im Licht oder an der Luft bräunlich färbte.

0,3205 g Substanz lieferten 0,0535 CO_2 = 0,0146 C = 4,6 pC. C und 0,0185 H_2O = 0,0020 H = 0,6 pC. H.

0,2490 g derselben Substanz lieferten 0,5560 Halogensilber = 223,8 pC. oder auf Brom berechnet = 94,9 pC. Br.

In Bezug auf Siedepunkt und sonstige Eigenschaften, wie auch nach den Resultaten der Analyse stimmt das Oel mit *Bromoform* CHBr_3 überein :

	Berechnet	Gefunden
C	4,6	4,6
H	0,4	0,6
Br ₃	95,0	94,9
	100,0	100,1.

b) Der bei 190° siedende feste Körper bildete die Hauptmenge des gewonnenen Products. Aus Alkohol krystallisiert zeigte er glänzende farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 92° und vom Siedepunkt 189°. Dieser Körper war demnach *Kohlenstofftetrabromid* CBr_4 .

c) Der bei 215° siedende feste Körper bildete aus Alkohol umkrystallisiert schöne lange glänzende Nadeln, die in Aether leicht, schwerer in Alkohol löslich sind. Die Krystalle besaßen einen eigenthümlich aromatischen scharfen Geruch und brennenden Geschmack. Sie siedeten constant bei 215° und besaßen den Schmelzpunkt 54° *).

0,2660 g Substanz lieferten 0,070 CO_2 = 0,019 C = 7,1 pC. C und

a) 0,206 g derselben Substanz lieferten 0,4520 Halogensilber = 219,4 pC., oder auf Brom berechnet = 93,2 pC. Brom.

b) 0,220 g derselben Substanz lieferten 0,4820 Halogensilber = 219,1 pC., oder auf Brom berechnet = 93,2 pC. Brom.

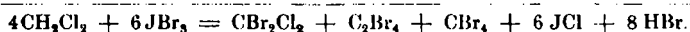
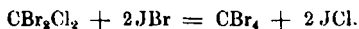
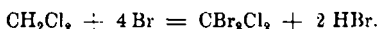
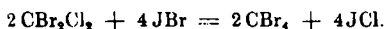
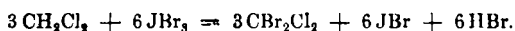
Danach und auch nach seinen sonstigen Eigenschaften stimmt der Körper mit *Perbromäthylen* C_2Br_4 überein, welches A. Lennox**) aus dem Bromid des dreifach-gebromten Aethylens durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge erhalten hat.

Berechnet		Gefunden		
			I.	II.
C_2	7,0	7,1	—	—
Br_4	93,0	—	93,2	93,2
	100.			

Es scheint demnach, daß die Einwirkung bei den vorliegenden Versuchen nach folgenden Gleichungen vor sich gegangen ist.

*) Eine Prüfung auf Jod ergab, daß die Krystalle jodfrei waren.

) Diese Annalen **122, 126.



Es war interessant, zu versuchen, ob die Bildung des Perbromäthylens und Kohlenstofftetrabromids für sich allein bei hoher Temperatur vor sich geht. Deshalb wurde das letztere im verschlossenen Rohr einer Temperatur von 220° ausgesetzt. — Das Kohlenstofftetrabromid wurde aus Schwefelkohlenstoff und Brom nach dem Verfahren von Bolas und Groves*) dargestellt. Dabei fand sich, dafs es vortheilhaft ist, noch einmal so lange zu erhitzen, als angegeben, denn dann erhält man von der Verbindung eine Ausbeute, die fast 70 pC. der sich nach dem angewandten Schwefelkohlenstoff berechnenden Menge beträgt. Vortheilhaft ist es auch, wenn man gröfsere Mengen darstellt, das Einwirkungsproduct nicht mit Wasserdämpfen zu destilliren, sondern dasselbe, nachdem es mit überschüssiger Natronlauge behandelt ist, in Aether zu lösen, die ätherische Lösung zu filtriren und dann den Aether aus dem Wasserbad abzudestilliren. Der Rückstand wird zur Entfernung etwa noch vorhandenen Schwefelkohlenstoffs einige Zeit im Wasserbad auf 100° erhitzt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig wieder in farblosen monoklinen Tafeln, die indafs wegen der zu wenig glänzenden, auch zum Theil rundlichen Flächen nur schwer mefsbar sind, erhalten.

Der so erhaltene reine Bromkohlenstoff besitzt einen eigenthümlich aromatischen, schwach an Campher erinnernden Geruch. Sein Dampf reizt die Nasenschleimhäute stark und bringt die Augen zum Thränen. Die Flüchtigkeit desselben

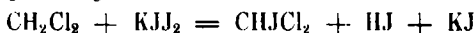
*) Diese Annalen **156**, 60 bis 61.

ist so groß, daß er schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam sublimirt, weshalb beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung über Schwefelsäure beträchtlicher Verlust eintritt.

Auf diese Weise dargestelltes Kohlenstofftetrabromid wurde im verschlossenen Rohr auf 220° erhitzt. Nach Verlauf von sechs Stunden schon war der Rohrinhalt roth gefärbt. Nach dem Oeffnen des Rohrs zeigte sich, daß freies Brom vorhanden war; dasselbe wurde durch Erwärmen des Rohrs im Wasserbad ausgetrieben, letzteres wieder verschlossen und abermals auf 220° erhitzt. Es fand dieselbe Reaction statt. In gleicher Weise wurde das Brom wieder vertrieben und dann das Rohr wieder längere Zeit auf 220° erhitzt. Es trat nochmals freies Brom auf. Als dasselbe wiederum entfernt und das Rohr verschlossen zum zweiten Male auf 220° erhitzt wurde, trat keine Rothfärbung mehr ein. Der gereinigte Inhalt bestand nur aus *Perbromäthylen* vom Schmelzpunkt 215°.

Versuche mit Polyjodiden, um den Wasserstoff im Methylenchlorid durch Jod zu substituiren.

Einwirkung von Jodkalium und Jod in alkoholischer Lösung auf Methylenchlorid. -- Nach der Gleichung :

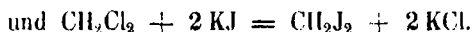
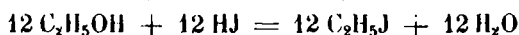
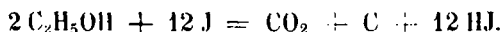


wurden im zugeschmolzenen Rohr 8 g Jodkalium, 12,5 g Jod mit dem doppelten Volum Alkohol und 5 g Methylenchlorid sofort einer Temperatur von 180 bis 200° ausgesetzt. Schon nach zweistündigem Erhitzen war der Inhalt des Rohrs so hell geworden, daß die Einwirkung als beendet angesehen werden konnte. Beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich sehr starker Druck, der, wie durch Kalkwasser nachgewiesen wurde, von Kohlensäure herrührte.

Der Inhalt des Rohrs zeigte zwei Schichten, von denen

die untere fast farblos, die obere dunkler gefärbt erschien; ausserdem hatten sich an den Wandungen des Rohrs schwarze Theilchen angesetzt. Die fast farblose Flüssigkeit bestand aus einer wässerigen Lösung von *Kaliumchlorid* und *Kaliumjodid*. Die obere dunklere ölige Schicht erwies sich als ein Gemisch von *Aether*, *Aethyljodid* und *Methylenjodid* und die festen im Rohr befindlichen Theilchen als *Kohle*.

An der stattgehabten Einwirkung hat sich demnach der Alkohol betheilig. Man kann dieselbe durch folgende Gleichung ausdrücken :



Als ein Versuch unternommen wurde ohne Alkohol, war selbst beim Erhitzen auf 210° kaum eine Einwirkung zu bemerken, sobald aber die Temperatur auf 215° gesteigert wurde, fand eine Zertrümmerung des Rohres statt.

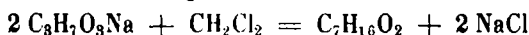
Einwirkung von Phosphortrijodid mit Jod (Phosphorpentajodid) auf Methylenchlorid. — In zwei verschiedenen Rohren wurden 5 g Phosphortrijodid und 30 g Jod (= 1 Mgt. PJ_3J_2) mit 10 g Methylenchlorid (1 Mgt.) und 5 g Phosphortrijodid mit 30 g Jod (= 2 Mgt. PJ_3J_2) und 5 g Methylenchlorid (1 Mgt.) in gleicher Weise wie beim vorigen Versuch behandelt. Nach anhaltendem Erhitzen auf 210° wurde der Inhalt untersucht, es war jedoch keine nennenswerthe Einwirkung zu constatiren. Bei 215° erfolgte Zertrümmerung der Rohre.

Einwirkung von Jod allein auf Methylenchlorid. — Zu diesem Versuche habe ich in einem besonders starken Rohre 7 g Jod mit 2 g Methylenchlorid eingeschlossen und sogleich bis 200° erhitzt. Nach sechsständigem Verweilen bei dieser Temperatur wurde das Rohr geöffnet. Es war sehr grosser Druck vorhanden und zwar bestand das entweichende Gas

aus einem Gemenge von *Jodwasserstoff* und *Chlorwasserstoff*. Nach dem Verschließen des Rohres und dem weiteren Erhitzen bis 230° entwich beim nunmehrigen Oeffnen nur *Chlorwasserstoff*. Jetzt wurde das Rohr, an dessen Wand etwas abgeschiedene Kohle sich befand, seines Inhalts entleert. Nach dem Behandeln mit überschüssiger Natronlauge, Waschen mit Wasser und Entwässern ergab sich, dafs das gewonnene Product aus reinem *Methylenjodid* bestand.

Anhang : Einwirkung von Methylenchlorid auf Mononatriumglycerinät.

Nach der Gleichung :



wurde alkoholfreies Natriumglycerinät mit Methylenchlorid im geringen Ueberschufs im verschlossenen Rohr bei 100° erhitzt. Nach Verlauf von zwei Stunden fing der erst consistente Inhalt an dünnflüssiger zu werden, unter gleichzeitiger Abscheidung eines pulverigen Salzes. Nach sechsständigem Erwärmen wurde das Rohr in der Flamme geöffnet, wobei ein mit blafsblauer Flamme brennendes Gas entwich. Als das Rohr wieder verschlossen und weitere sechs Stunden erhitzt worden war, zeigte sich beim Oeffnen im Innern kein Druck mehr. Der Inhalt wurde nun mit absolutem Alkohol behandelt und vom ausgeschiedenen Salze, das aus Chlornatrium bestand, abfiltrirt. Nachdem der Alkohol im Wasserbade abdestillirt war, hinterblieb eine bräunlich gefärbte dicke syrupartige Flüssigkeit. Letztere wurde, um etwa vorhandenes Glycerin zu entfernen, mit absolut wasser- und alkoholfreiem Aether so lange geschüttelt, als noch eine Volumverminderung eintrat. Der braune Farbstoff ging dabei nicht mit in die ätherische Lösung über. Diese letztere wurde vom Aether befreit und der zurückbleibende Syrup

abermals mit absolutem Aether behandelt. Die klare ätherische Lösung wurde wiederum vom Aether befreit und die zurückbleibende dicksyrupartige Flüssigkeit unter der Luftpumpe bis zum constanten Gewicht getrocknet.

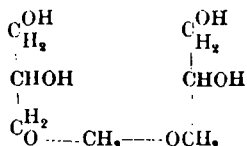
0,34 g dieser Substanz gaben 0,5965 CO₂, entspr. 0,1627 C und 0,2735 H₂O, entspr. 0,0304 H.

Daraus ergibt sich für das Product die Formel :



	Berechnet	Gefunden
C ₇	48,8	47,8
H ₁₆	9,3	8,9
O ₆	41,9	—
	100,00	

d. h. dasselbe ist durch einfache Umsetzung entstanden und nichts weiter als Diglycerylmethyl :



Die Verbindung stellt einen fast farblosen Syrup von ziemlich dicker Consistenz dar, der in Alkohol und Aether leicht löslich ist, aber ganz unlöslich in Wasser. Sie besitzt einen eigenthümlich widerlichen süßen Geschmack und unangenehmen Geruch. Beim Destilliren zersetzt sie sich.