

Mittheilungen.

127. A. Oppenheim: Ueber die Umwandlung organischer Jodide in Bromide.

(Vorgetragen am 25. April vom Verfasser; eingegangen am 9. Mai.)

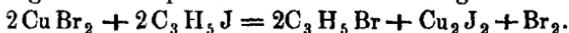
Die organischen Verbindungen der verschiedenen Halogene entstehen nicht sämmtlich mit derselben Leichtigkeit und zeigen nicht durchweg dieselben Reactionen. Die sich hieraus ergebende Nothwendigkeit, eine derselben in die andere verwandeln zu können, hat zuerst Berthelot auf die Entdeckung geführt, dass Jodkalium Chloride in Jodide umsetzt. In dem Quecksilberchlorid habe ich später ein Mittel gefunden, umgekehrt organische Jodide in Chloride überzuführen, und das Bromid desselben Metalles zeigte sich fähig, sein Brom, meistens jedoch nur zur Hälfte, gegen Jod umzutauschen und so neben Jodbromquecksilber eine organische Bromverbindung zu bilden. Hierbei kommt nur die Hälfte des Metallsalzes zur Ausnutzung (d. Berichte II, 571). Wenn es sich, wie in meinem Falle, darum handelt Bromallyl zu bilden, so zeigt diese Methode einen weiteren Nachtheil, weil das Lösungsmittel, Aceton oder Alkohol, auf das Bromallyl einwirkt und Nebenproducte entstehen, welche sich durch Fractionirung nicht entfernen lassen. Wenn man durch eine alkoholische Sublimatlösung aus Jodallyl Chlorallyl bildet, so entsteht nebenbei allerdings auch Allyl-Aethyläther. Der Siedepunktunterschied zwischen diesen Körpern (18°) ist jedoch völlig hinreichend, um durch Destillation reines Chlorallyl zu erhalten*), während die Siedepunkte von Aethyl-Allyläther und Bromallyl sich nur 10° von einander unterscheiden. Mein Flüssigkeitsgemisch, das zwischen 65 und 75° siedete und aus welchem ich Fractionen abschied, die von $69-71^{\circ}$ und von $71-73^{\circ}$ siedeten, gab deshalb in allen seinen Theilen einen etwas zu niedrigen Bromgehalt.

Ich habe darum nach einer Reaction gesucht, welche diese Nachtheile nicht zeigt und endlich in dem Kupferbromid ein Salz gefunden, welches mit der grössten Leichtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur Jodide zersetzt und deshalb die angeführte Nebenreaction ausschliesst.

Zweifach-Bromkupfer löst sich sehr reichlich in Alkohol. Wenn man diese Lösung mit Jodallyl mischt, so entsteht, gerade als han-

*) Tollens nimmt an (s. diese Berichte Jahrg. II, S. 82), dass das so bereitete Chlorallyl nicht rein sei. Er selbst hat bei einer andern Darstellungsmethode statt 44° den Siedepunkt $46^{\circ}-47^{\circ}$ gefunden. Ich stelle deshalb hier noch einmal die Resultate zusammen, welche diese Meinung als unhaltbar erscheinen lassen. Die Theorie erfordert für C_3H_5Br 47.06 C und 6.54 H neben 46.40 Br. Gefunden wurde für die von $43-44^{\circ}$ siedende Fraction C 46.91 , H 7.16 , Br 46.42 ; für die von $46-47^{\circ}$ siedende Fraction C 49.80 und H 7.80 . (Bull. Soc. Chim. 1866 II, 4.)

delte es sich um eine Reaction zwischen zwei Salzen, sofort ein dicker Niederschlag von Jodcuprosium nach der Gleichung



Das freiwerdende Brom aber lagert sich an einen Theil des Bromallyls an und verhindert wiederum diesen Körper rein zu erhalten.

Bei gesättigten Verbindungen ist dagegen das Freiwerden von Brom unschädlich. Die Reaction ist um so werthvoller, als auch eine wässrige Lösung des Kupferbromides dieselbe eingeht. Jodamyl mit einer wässrigen Lösung von Kupferbromid wenige Stunden auf 110° erhitzt, fand sich vollständig in Bromamyl umgesetzt.

Diese Untersuchung, die aus dem Wunsche hervorging, den Siedepunkt des Bromallyls zu controliren, hat freilich dieses Resultat nicht erreicht. Die Meinung, welche sich durch Analysen kaum entscheiden lässt, dass bei der leichten Reducirbarkeit der Ameisensäure, die Reaction der Oxalsäure auf Glycerin neben ameisen-saurem Allyl auch ameisen-saures Isopropyl erzeugt, das so gewonnene Bromallyl also Bromisopropyl enthält, erhält dagegen eine Stütze in dem folgenden Versuch.

Wenn man reines Jodallyl, das zwischen 100° und 103° siedet, mit Oxalsäure anhaltend erhitzt und die erkalteten Dämpfe zurückfließen lässt, so bildet sich nicht nur Ameisensäure, sondern das Jodür zeigt nach einigen Tagen eine solche Veränderung, dass sein Siedepunkt um 10° heruntergedrückt ist. Es geht dann vollständig zwischen 90° und 95° über.

Auch wenn man Milchsäure und Nitrobenzol mit Oxalsäure erhitzt, entsteht Ameisensäure; aber freilich ohne dass diese Substanzen reducirt würden.

Berliner Universitäts-Laboratorium, April 1870.

128. C. A. Martius und P. Mendelssohn-Bartholdy: Zur Kenntniss des Chlorals.

(Vorgetragen von Hrn. Martius in der Sitzung vom 25. April; eingegangen am 17. Mai.)

Mit Versuchen über die Bildungsweise des Chloralhydrats beschäftigt, war es für uns von Interesse, von verschiedenen Präparaten des Handels, deren Reinheit durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff und Aether und nachheriges Auspressen erreicht sein sollte, zu prüfen; auch waren wir über die so sehr abweichenden Angaben über Schmelz- und Siedepunkte des Chloralhydrats aufmerksam gemacht, dass trotz Abwesenheit von freiem Chlor oder Salzsäure und trotz genügender Löslichkeit und homogenem Aussehen mit dem