

166. L. Henry: Eine neue Methode der Darstellung von organischen Chlor-Bromverbindungen.

(Eingegangen am 9. Juni; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Der Sitzungsbericht der chemischen Gesellschaft zu Paris vom vergangenen 6. Mai, der in der Correspondenz aus Paris in der letzten Nummer dieser Berichte (S. 505) erwähnt ist, führt die Untersuchungen der HH. Friedel und Silva über verschiedene Chlor-Bromverbindungen der zweiwerthigen Kohlenwasserstoffe an.

Die Veröffentlichung bestimmt mich meine Untersuchungen, die ich schon seit einiger Zeit, im Laufe meiner Studien über die Aetherderivate der mehratomigen Alkohole und Säuren, über denselben Gegenstand angestellt hatte, mitzuthellen, obgleich dieselben noch nicht zu Ende geführt sind.

Man weiss, mit welcher Leichtigkeit das Chlorjod durch Addition mit ungesättigten Verbindungen im Allgemeinen sich verbindet: Hr. Simpson, der zuerst dieses Reagens in die Organische Chemie eingeführt hat, stellte unter anderen Derivaten das Chlorjodäthylen (C_2H_4) ClJ und das Chlorjodpropylen (C_3H_6) ClJ dar; ich selbst habe vor Kurzem verschiedene Körper beschrieben, die durch Addition des Chlorjods ClJ zu den Allylverbindungen entstehen; man weiss aber auch, auf der andern Seite, dass, wie das Chlor, obgleich wenig energisch, auch Brom das Jod aus seinen Verbindungen mit den positiven Radicalen im Allgemeinen austreibt.

In Anbetracht dieser beiden Thatsachen, nahm ich daher an, dass ein Princip einer leichtausführbaren Methode für die Entstehung wie auch für die Darstellung der Chlorbromderivate, bestehen müsse.

Die Untersuchung entsprach vollkommen der Erwartung; jedoch habe ich bis jetzt diese Methode nur mit dem Chlorjodäthylen (C_2H_4) ClJ und dem Chlorjodhydrin des Allyls (C_3H_5) (HO) ClJ versuchen können.

Brom reagirt lebhaft und schon in der Kälte auf Chlorjodäthylen, es genügt daher dasselbe in die Flüssigkeit zu giessen; das Gemisch erwärmt sich beträchtlich und bräunt sich sehr stark in Folge des in Freiheit gesetzten Jods. Anfangs wandte ich die beiden Körper im Verhältniss von einem Atom Brom auf ein Molecül Chlorjodäthylen (C_2H_4) J Cl nach folgender Gleichung an:



Der Versuch hat mich aber bald belehrt, dass, unter diesen Verhältnissen die Reaction unvollständig ist; auch siedet das Product, anstatt bei 710° , dem annähernden Siedepunkte der Chlorbromäthylens, zum grössten Theil über 115° und enthält noch viel unzersetztes Chlorjodäthylen, das bei 145° siedet.

Wahrscheinlich bildet sich Bromjod hierbei, was auch wohl anzunehmen ist, weil Brom und Jod, die sich weniger auffallend von einander unterscheiden als Chlor und Jod, nur sehr schwache Affinität zu einander zeigen. Zwischen Brom und Jod theilt sich der Rest $[(C_2H_4)Cl]$. Dasselbe kommt vor bei Reaction der Säuren oder der Basen auf die Salze, d. h. eine Base theilt sich zwischen beinahe gleichwirkende Säuren oder eine Säure zwischen Basen von wenig verschiedener Wirkung. Diese Erscheinung ist vergleichbar mit der partiellen Aetherificirung der organischen Säuren durch die Alkohole, ein Gegenstand, der so schön von den HH. Berthelot und Péan de St. Gilles*) untersucht worden ist.

Bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Brom, ungefähr zwei oder drei Mal die theoretisch berechnete Menge genommen, wird das Jod ganz oder fast ganz aus dem Chlorjodäthylen $(C_2H_4)ClJ$ ausgetrieben; das Vermischen der beiden Flüssigkeiten bewirkt unter diesen Verhältnissen eine bedeutende Wärme, so dafs fast die Flüssigkeit zum Sieden kommt; merkwürdig jedoch ist es, dass, trotz der lebhaften Reaction, keine Bromwasserstoffsäure frei wird.

Nach dem Erkalten wird das Product der gewöhnlichen Behandlung unterworfen; nach Wegnahme des überschüssigen Broms und des in Freiheit gesetzten Jods durch kaustische Soda, Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium, erhält man fast reines Chlorbromäthylen $(C_2H_4)ClBr$, das nur noch einiger Rectificationen bedarf, um den Körper in vollkommen reinem Zustande zu liefern.

Man sieht voraus, dass die Eigenschaften dieses Körpers analog oder vielmehr intermediär denen des Chlor- und Bromäthylens sind.

Es ist eine klare, bewegliche, farblose Flüssigkeit, von süsslichem, angenehmen Geruch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Seine Dichte ist bei $+10^0$ 1,700; es siedet bei gewöhnlichem Druck bei 108^0 (zwischen 106^0 — 110^0). Seine Dichte und Flüchtigkeit liegt fast in der Mitte zwischen der des Chlor- und Bromäthylens:

	Dichte:	Siedepunkt:
$(C_2H_4)Cl_2$. .	1,247 bei 18^0	$84^0,9$
$(C_2H_4)Br_2$. .	2,1629 - 20^0	132 ⁰ ,6
	<u>3,4099</u>	<u>217⁰,5</u>
	Mitte 1,7049	108 ⁰ ,7

Es ist kaum brennbar, sein Dampf brennt mit einer russigen, grün gesäumten Flamme, wie alle diese Körper im Allgemeinen.

Mit einer Lösung von alkoholischem Kali erwärmt, entwickelt es gechlortes Aethylengas $(C_2H_3)Cl$.

*) Comptes rendus Bd. III, S. 474.

Die Analyse dieses Körpers lieferte mir folgende Zahlen:

- 1) 0,5090 Grm. gaben 1,1760 Grm. Chlor und Bromsilber,
 2) 0,5268 - - - 1,2226 - - - - -

Dies entspricht:

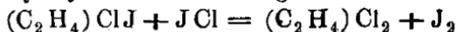
Berechnet:		Gefunden:	
(C ₂ H ₄) Cl Br		I.	II.
C ₂ = 24	16,72	—	—
H ₄ = 4	2,78	—	—
Cl = 35,5	} 115,5	80,49	80,54
Br = 80			
<hr/>			
143,5	100,00.		

Ich habe gefunden, dass das Product sich ebenso in einem geschlossenen Rohre bei 120°, durch die Einwirkung des Chlorjodäthylens auf Quecksilberbromid HgBr₂ bei Gegenwart von Alkohol, bildet; man würde es auch ohne Zweifel erhalten, wenn man statt Quecksilberbromid HgBr₂, Kupferbromid CuBr₂ anwendet, worauf Hr. Oppenheim jüngst die Aufmerksamkeit der Chemiker gelenkt hat.

Das Chlorbromäthylen (C₂H₄) Cl Br oder das Chlorbromhydrin des Glycols (C₂H₄) (HO)₂, ist ohne Zweifel dasselbe Product, was man durch die Einwirkung von P Cl₅ auf das Monobromhydrin des Glycols (C₂H₄) Br (HO) oder von P Br₅ auf das Monochlorhydrin des Glycols (C₂H₄) Cl (HO) erhalten würde. Mit diesen beiden Aethern des Glycols habe ich diese Reactionen noch nicht anstellen können.

Brom wirkt auf das Chlorjodhydrin des Allyls (C₃H₅)(HO)ClJ fast mit derselben Lebhaftigkeit und in derselben Weise ein, indem es das Chlorbromhydrin (C₃H₅)(HO)ClBr liefert, das unter 200° siedet.

Die Chlorjodderivate scheinen mir geeignet zu sein, noch andere interessante Reactionen auszuführen; ich beabsichtige daher und behalte mir vor, diese Untersuchungen fortzusetzen; für jetzt füge ich noch zu dem, was ich schon über das Chlorjodäthylen mitgetheilt habe, die umgekehrten Reactionen hinzu, welche es bei Einwirkung des Chlorjods I Cl und der Jodwasserstoffsäure HJ in wässriger Lösung erfährt: Chlorjod setzt es um in Aethylenchlorid (C₂H₄)Cl₂ unter Freiwerden von Jod, Jodwasserstoffsäure verwandelt es entgegengesetzt in Aethylenjodid unter Bildung von Salzsäure:



Diese Reactionen finden schon, wengleich langsam, bei gewöhnlicher Temperatur statt.

Löwen, 5. Juni 1870.