

Ueberschusse von Ammoniak, so wie beim Erwärmen nicht verschwindet. Statt des Ammoniaks kann auch ein anderes Alkali zu Anwendung kommen. Nach meinem Dafürhalten eignet sich diese Reaction zu einem Vorlesungsversuch neben dem bekannten charakteristischen Verhalten des Narceïns zu Jodtinktur, wodurch bekanntlich eine dem Jodamylum ähnliche blaue Farbe auftritt.

Universitätslaboratorium München.

**265. H. Lagermarck: Ueber die drei isomeren Verbindungen  $C_2H_3BrJ$ .**

(Eingegangen am 29. Juni.)

Im September vorigen Jahres machte ich in der russischen chemischen Gesellschaft eine vorläufige Mittheilung <sup>1)</sup> über ein von mir entdecktes Bromjodäthylen, die dritte isomere Verbindung der zuerst von Pfaundler <sup>2)</sup> erhaltenen und später von Reboul <sup>3)</sup> weiter untersuchten zwei Verbindungen, die, wie bekannt, bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf  $C_2H_3Br$  beim Erhitzen derselben in zugeschmolzenen Glasröhren entstehen. Von dieser meiner vorläufigen Mittheilung erschien auch ein kurzes Referat in diesen Berichten <sup>4)</sup>. Umstände, die von mir nicht abhängen, haben mich bis jetzt verhindert, die begonnene Untersuchung zu Ende zu führen.

Einige Monate nach meiner vorläufigen Mittheilung hat Simpson <sup>5)</sup>, ohne von meiner Arbeit zu wissen, dasselbe Bromjodäthylen erhalten und beschrieben. Wie ich Veranlassung habe zu glauben, hat aber Simpson eine nicht vollkommen reine Verbindung in den Händen gehabt, weshalb auch die von ihm erhaltenen Resultate von den meinigen etwas abweichen.

Neuerdings hat auch Hr. Friedel <sup>6)</sup> meine Versuche wiederholt und ist dabei zu einem etwas anderem Resultat gekommen als ich, indem er das von mir entdeckte Bromjodäthylen als identisch mit der von Reboul erhaltenen höher siedenden Verbindung ansieht. Durch die Publication Hrn. Friedel's, fühle ich mich, obgleich die Untersuchung noch nicht beendigt, veranlasst, dessen Bemerkungen mit einigen Worten zu beantworten.

Zur Bereitung von Bromjodäthylen hat sich die folgende Methode als am meisten vortheilhaft erwiesen. Man mischt Brom

<sup>1)</sup> Journal der russ. chem. Gesellschaft. V, 334.

<sup>2)</sup> Bulletin mensuel de la soc. chimique à Paris. III, 242.

<sup>3)</sup> Compt. rend. LXX, 853.

<sup>4)</sup> Diese Berichte VI, 1211.

<sup>5)</sup> Diese Berichte VII, 131.

<sup>6)</sup> Diese Berichte VII, 655.

und Jod in äquivalenten Verhältnissen, erwärmt die Mischung schwach bis das Jod sich vollkommen gelöst hat, und lässt sie erkalten, wobei das Bromjod krystallisirt. Unterlässt man das Erwärmen, so ist die Ausbeute des Productes viel geringer, oft sogar weniger als 50 pCt. der theoretischen Menge. Das so erhaltene feste Bromjod wird gelöst in einer genügenden Menge Aethylenbromür und bis zur Sättigung durch die Lösung ein Strom von Aethylen durchgelassen. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei und Aethylen wird leicht absorbiert, besonders im Anfange. Eine höhere Temperatur der Flüssigkeit beeinträchtigt doch die Ausbeute des Productes, weil sich dabei viel Aethylenbromür bildet. Am besten und vortheilhaftesten geht die Bildung der Verbindung vor sich bei circa  $20^{\circ}$ , aber auch bei dieser Temperatur geht die Reaction nie glatt vor sich: die Flüssigkeit lässt sich nicht entfärben, sondern es bleibt in ihr immer etwas Jod zurück, welches das Produkt dunkel macht. Das Produkt wird entfärbt mit einer wässerigen Kalilösung, getrocknet mit  $\text{CaCl}_2$  und fractionnirt durch den Linnemann'schen Dephlegmator. Im Anfang geht Aethylenbromür über, bald aber steigt die Temperatur und es destillirt Aethylenbromür gemischt mit Bromjodäthylen. Zuletzt, wenn die Destillation vorsichtig getrieben wird, geht von  $150^{\circ}$  anfangend eine Flüssigkeit über, die bei gewöhnlicher Zimmertemperatur fest wird. Von  $150^{\circ}$  an steigt nun die Temperatur unaufhörlich, dabei entwickeln sich Jod und Wasserstoffsäuren und geht zum Theil Zersetzung vor sich. Der letzte Theil der Flüssigkeit geht über zwischen  $160^{\circ}$  —  $163^{\circ}$ ; bisweilen steigt die Temperatur sogar bis zu  $167^{\circ}$ , wobei ein nicht unbeträchtlicher Theil überdestillirt. Bei der Destillation hat man aber Verlust an Substanz, da diese sich dabei immer mehr oder weniger zersetzt und man bekommt dazu noch ein nicht ganz reines Produkt. Da sich die Verbindung bis zu circa  $150^{\circ}$  wenig, bei höherer Temperatur aber viel stärker zersetzt, so habe ich vorgezogen, durch den Linnemann'schen Dephlegmator nur bis zu einer Temperatur von  $145^{\circ}$  —  $147^{\circ}$  abzudestilliren. Das in dem Kolben zurückbleibende erstarrt dann bei Zimmertemperatur zum grössten Theil und lässt sich durch Pressen zwischen Fliespapier von flüssigen Bestandtheilen leicht befreien. Nach dem Abpressen, habe ich die Substanz geschmolzen, mit wässerigem Kali entfärbt, nach abermaligem Krystallisiren der Flüssigkeit zwischen Löschpapier ausgepresst und aus erwärmtem Alkohol umkrystallisirt, die Krystalle abtropfen lassen, zwischen Löschpapier ausgepresst und austrocknen lassen. Der Schmelzpunkt der in der Art gewonnenen Krystalle ist  $25^{\circ}.5$ ; durch Umkrystallisiren aus Alkohol habe ich denselben nicht erhöhen können. Die so gereinigte Substanz gab bei der Dampfdichtebestimmung in dem Hofmann'schen Apparat die Dampfdichte 8.043, während die Theorie 8.137 fordert. Die Bestimmung wurde

in Wasserdampf gemacht. Es muss aber bemerkt werden, dass die Verbindung ein wenig auf das Quecksilber einwirkt, weshalb auch die gefundene Zahl etwas zu klein ist. Bei der Verbrennung<sup>1)</sup> wurden folgende Zahlen erhalten:

0.628 Grm. gaben bei Verbrennung mit chromsaurem Blei und Sauerstoff, 0.238 Grm. CO<sub>2</sub> und 0.111 Grm. H<sub>2</sub>O.

0.378 Grm. erhitzt mit AgNO<sub>3</sub> und HNO<sub>3</sub> in zugeschmolzenem Rohre, gaben 0.683 Grm. Mischung von AgBr und AgJ. Nach dem Erhitzen in Bromdampf bis zum constanten Gewicht wog das gebildete AgBr 0.607 Grm.

	Theorie.		Versuch.
C <sub>2</sub>	24	10.21	10.34
H <sub>4</sub>	4	1.71	1.96
Br	80	34.04	34.32
J	127	54.04	54.43
	235	100.00.	

Die von mir analysirte Verbindung ist also rein gewesen, insofern man nach den analytischen Resultaten und der Dampfdichtebestimmung schliessen darf. Es ist doch klar, dass die analytischen Resultate keine Beimischung einer kleinen Quantität von Aethylenbromür oder -jodür nachweisen können. Ich glaube, dass die nach meiner Methode erhaltene Substanz weder Aethylenjodür noch -bromür enthalten kann. Das C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> ist nämlich durch das Umkrystallisiren aus Alkohol und durch Auspressen ohne Zweifel entfernt worden; was die Möglichkeit des Vorhandenseins von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>J<sub>2</sub> anbelangt, so halte ich sie für unwahrscheinlich: 1) weil bei der Bereitung der Verbindung die Temperatur so niedrig war (unter 20°) dass dabei C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>J<sub>2</sub> sich nicht bilden konnte und 2) weil bei dem Abdestilliren eine etwas stärkere Zersetzung der Verbindung nicht vor sich ging. — Hr. Friedel giebt an, dass der Schmelzpunkt der Verbindung + 28° sei, was auch Simpson<sup>2)</sup> gefunden. Gegen die Angabe Simpson's muss ich bemerken, dass seine Verbindung augenscheinlich nicht rein war, was auch seine Worte, dass „die Verbindung sich im Lichte unter Ausscheidung von Jod braun färbt,“ andeuten. Dies geschieht aber mit der reinen Verbindung nie; sie färbt sich im Lichte rosenroth und nimmt später eine dunkelrothe Farbe an. Bei Gegenwart von einer kleinen Menge C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>J<sub>2</sub> kann sich aber die Verbindung im Lichte braun färben und muss auch dann einen höheren Schmelzpunkt zeigen.

<sup>1)</sup> Bei der Verbrennung befand sich in dem Rohre ein Pfropfen von feinvertheiltem Silber zum Absorbiren der Joddämpfe.

<sup>2)</sup> Simpson, l. c.

Es erübrigt noch den Schmelzpunkt von Hrn. Friedel zu besprechen. Auch er hat den Schmelzpunkt von  $28^{\circ}$  gefunden. Hr. Friedel hat wahrscheinlich die von ihm untersuchte Substanz durch Destillation gereinigt. Das Bromjodäthylen geht aber dabei nicht unzersetzt über; es zerfällt zum Theil zu  $C_2H_4Br_2$  und  $C_2H_4J_2$ , welches letzteres, wenn es auch zum Theil von der Hitze zersetzt wird, zum Theil mit den Dämpfen des Bromjodäthylens übergeht und den Schmelzpunkt desselben erhöhen kann.

Für diese Annahme spricht eine Reaction, mit der ich mich gegenwärtig beschäftige. Wenn man Cyanquecksilber auf nach meiner Methode gereinigtes Bromjodäthylen in alkoholischer Lösung und bei einer Temperatur von  $145^{\circ}$  einwirken lässt, so bekommt man, ausser anderen Produkten immer eine nicht unbeträchtliche Menge von  $C_2H_4Br_2$ , welches doch in der zum Versuch angewandten Substanz nicht vorhanden sein konnte. Auch directe Versuche, die nach meiner Methode gereinigte Verbindung zu destilliren, führen zu demselben Schluss. Die dabei übergehende Verbindung, sogar die bei  $163^{\circ}$  und höher siedende Portion, giebt nach dem Krystallisiren eine kleine Menge Flüssigkeit an das Löschpapier ab und die kleine Menge Substanz, die in dem Destillationsgefässe zurückbleibt, erhärtet nicht vollkommen. Aus der in dem Kolben zurückgebliebenen Menge Substanz bildeten sich Krystalle, die nach dem Abpressen den Schmelzpunkt  $28^{\circ}.3$  zeigten, während die aus dem Destillat gewonnenen  $26^{\circ}.2$  hatten. Die Schmelzpunktsbestimmungen sind wie gewöhnlich in Capillarröhrchen, die im Wasserbade erhitzt wurden, gemacht. Die Substanz wurde dabei stets in Pulverform angewandt, da der Schmelzpunkt der ganzen durchsichtigen Krystalle schwer zu beobachten ist.

Im Betreff des Siedepunktes dieser Verbindung muss ich folgendes bemerken. Ich habe in meiner vorläufigen Mittheilung den Siedepunkt  $150^{\circ}$  angegeben. Hr. Friedel giebt aber  $163^{\circ}$  an und Simpson hat sogar den Siedepunkt  $163^{\circ} - 167^{\circ}$  gefunden. Hierbei muss wohl bemerkt werden, dass für Substanzen, die sich bei der Destillation so stark zersetzen wie das Bromjodäthylen, der Siedepunkt sich wohl nicht genau bestimmen lässt. Wie schon oben gesagt wurde, geht ein beim Abkühlen zu Zimmertemperatur krystallisirendes Destillat zwischen  $150^{\circ} - 167^{\circ}$  über. Ich habe den Siedepunkt  $150^{\circ}$  angegeben, weil die höhere Temperatur bedingt sein kann durch die Gegenwart von  $C_2H_4J_2$ , das sich bis zu einem gewissen Grade in der destillirenden Flüssigkeit anhäufen kann. Dass das  $C_2H_4J_2$  wirklich den Siedepunkt erhöhen kann, zeigt folgender Versuch. 1 Aeq. Aethylenjodür wurde in 1 Aeq. Aethylenbromür Siedepunkt  $128^{\circ} - 130^{\circ}$  gelöst. Zu dieser Lösung, die ausser dem Geruch mit dem Bromjodäthylen nichts gemein hatte, wurde nun die 4fache Menge Aethylenbromür zugemischt und die ganze Mischung

der Destillation unterworfen. Dabei wurde ein grosser Theil des  $C_2H_4J_2$  von der Hitze zersetzt, die Hauptportion der Flüssigkeit ging aber zwischen  $132^\circ - 136^\circ$  über.

Das Bromjodäthylen bildet weisse, oft grosse Krystalle, die beim Schmelzen eine farblose Flüssigkeit geben und etwas Aehnlichkeit mit den Krystallen der reinen Carbolsäure haben. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdrucke zersetzt es sich stark, geht aber im luftverdünnten Raume ohne Zersetzung über. Das spec. Gew. der festen Krystalle bei  $18^\circ$  wurde gefunden 2.705<sup>1)</sup>. Die Verbindung löst sich nicht im Wasser, aber ziemlich leicht in Alkohol und sehr leicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, starker Essigsäure und kochendem Alkohol. Der Geruch derselben ist ähnlich dem des Aethylenbromürs sowohl, wie dem des Jodürs und, wie die letzte Verbindung, so verursachen die Dämpfe des Bromjodäthylens starke Kopfschmerzen.

Von den vielen Verwandlungen des Bromjodäthylens, die ich schon untersucht, will ich hier nur die Einwirkung von Brom und essigsaurem Kali besprechen.

Bei der Einwirkung von Brom wurden die Dämpfe dieses Haloids, mit Luft gemischt, in ein im Schnee stehendes Gefäss, worin sich eine abgewogene Menge Bromjodäthylen befand, eingeführt. In der Art wurden zwei Aeq. Brom der Verbindung zugeführt. Es bildeten sich Bromjod und eine Flüssigkeit, die nach dem Entfärben und Entwässern zwischen  $129^\circ - 134^\circ$  überdestillirte und alle Eigenschaften des Aethylenbromürs hatte. Bei Einwirkung von Brom giebt also das Bromjodäthylen gewöhnliches Aethylenbromür.

Die Reaction mit essigsaurem Kali, die Hr. Friedel nicht gelungen ist, wurde so ausgeführt, dass eine Lösung von Bromjodäthylen in starkem Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von  $C_2H_3O.O.K$  gemischt und in einem Kolben stehen gelassen wurde.

Nach einiger Zeit zeigten sich in dem Kolben Krystalle, die bei der Analyse als reines  $KBr$  erkannt wurden, und aus der Lösung wurde durch Zusatz von Wasser eine Flüssigkeit abgeschieden, die alle Eigenschaften des von Simpson<sup>2)</sup> beschriebenen Jodacetins hatte. Das Produkt habe ich übrigens nicht analysirt, da ich es von Bromjodaethylen nicht frei bekommen konnte. — Lässt man aber das Salz in alkoholischer Lösung in zugeschmolzenen Röhren auf Bromjodaethylen einwirken, so bekommt man, wie Hr. Friedel beschreibt, unter anderen Produkten auch eine Menge von Jodoform, dessen Bil-

<sup>1)</sup> Diese Zahl ist wahrscheinlich etwas zu klein, da das Bromjodäthylen beim Erstarren sich bedeutend zusammenzieht und in der festen Masse hohle Räume vorhanden sind.

<sup>2)</sup> Simpson, Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIII, 123.

dung gerade von einer Zersetzung des Bromjodaethylens zu  $C_2H_4Br_2$  und  $C_2H_4J_2$  abhängt.

Im geschmolzenen Zustande reagirt das Bromjodaethylen mit einer wässerigen Lösung von  $AgNO_3$ . Die Einwirkung zwischen den beiden Substanzen ist jedoch von einer erheblichen Wärmeentwicklung nicht begleitet. Es scheidet sich dabei, wie es scheint,  $AgBr$  und  $AgJ$  ab.

Die niedriger siedende Substanz Reboul's bereitete ich im Anfange nach der von ihm angegebenen Methode. Ich fand aber bald, dass die Verbindung viel leichter erhalten wird, wenn man anstatt einer wässerigen Lösung von  $HJ$  das wasserfreie Gas auf Bromvinyl einwirken lässt. Die Reaction geht jedoch nicht vor sich, wenn man einfach gasförmiges  $HJ$ -Gas auf gasförmiges oder flüssiges Bromvinyl einwirken lässt; sogar wenn  $HJ$  und  $C_2H_3Br$  in Gasform durch ein mit Glasscherbehen gefülltes U-förmiges Glasrohr, das durch Wasserdampf auf eine Temperatur von  $100^0$  erhitzt ist, geleitet werden, bilden sich nur Spuren dieser Verbindung. Wenn aber trockenes  $HJ$ -Gas unter erhöhtem Druck längere Zeit auf Bromvinyl einwirkt, bildet sich die niedriger siedende Verbindung Reboul's leicht. Am besten verfährt man dazu in folgender Art. In ein starkes an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr wird eine gewisse Quantität  $PJ_3$  eingeführt, und darüber eine Kugel, die vollkommen mit dem zur Zersetzung des  $PJ_3$  nöthigen Wasser gefüllt ist, eingeschoben, worauf ein Probirröhrchen eingesetzt wird. Das andere Ende des Rohres wird nun verjüngt zu einer Rohrspitze, durch die man in das Probirröhrchen ein feines Trichterrohr einführt. Durch das Trichterrohr giesst man in das Probirröhrchen die dem  $PJ_3$  entsprechende Quantität  $C_2H_3Br$ , schmilzt die Spitze des ausgezogenen Rohres zu und stellt das Ganze in eine Kältemischung. Das Wasser in der Kugel gefriert, zersprengt die Kugel, und beim Ausnehmen des Rohres aus der Kältemischung zerlegt das schmelzende Eis den  $PJ_3$ . Das entwickelte  $HJ$ -Gas wird von dem Bromvinyl allmählig absorhirt, und wenn man das Rohr eine Woche stehen lässt, ist die Reaction beendet. Man bekommt ein Produkt, das nach Entfärben mit wässriger Kalilösung und Trocknen mit  $CaCl_2$  durch einmaliges Destilliren rein ist. Ich habe mir in der Art mehrere Hundert Gramm für die Untersuchung bereitet.

In reinem Zustande ist die niedriger siedende Verbindung Reboul's eine schwach hellgelbe Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch. Sie siedet bei  $142-143^0$  und färbt sich bei der Destillation rosenroth. In Berührung mit einer angefeuchteten Kalistange verliert die Flüssigkeit jedoch ihre rothe Farbe leicht. Das specifische Gewicht bei  $16^0$  wurde = 2.452 gefunden. Die Dampfdichtebestimmung in dem Hofmann'schen Apparate gab bei  $110^0$  (in Toluoldampf)

8.447, bei 132° (Amylalkoholdampf) 8.138. Die Theorie verlangt 8.137. Beim Abkühlen bis auf  $-18^{\circ}$  C. wird die Verbindung weder fest, noch zeigt sich irgend eine Spur von Krystallisation. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

0.870 Gr. Substanz wurden verbrannt mit chromsaurem Blei und Sauerstoff. Vor dem Pfropfen befand sich in der Röhre etwas feinvertheiltes Silber, das während der Verbrennung schwach erhitzt wurde. Erhalten wurden 0.330 Gr.  $\text{CO}_2$  und 0.148 Gr.  $\text{H}_2\text{O}$ .

1.071 Gr. Substanz gaben erhitzt mit  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{HNO}_3$  eine Mischung von 1.915 Gr.  $\text{AgJ}$  und  $\text{AgBr}$ . Bei dem Ueberführen zu  $\text{AgBr}$  wurden erhalten 1.703 Gr.

	Theorie.		Versuch.
$\text{C}_2$	24	10.21	10.34
$\text{H}_4$	4	1.71	1.89
Br	80	34.04	33.81
J	127	54.04	53.68
	<u>235</u>	<u>100.00.</u>	

Die niedriger siedende Verbindung Rebouls ist ohne Zweifel eine sogenannte Aethylidenverbindung. Das bestätigt nicht nur der niedrige Siedepunkt, sondern auch mehrere Verwandlungen derselben. So giebt sie z. B. bei Einwirkung von Brom, durch Verdrängung des Jods, gebromtes Bromäthyl. Die Verwandlung habe ich in derselben Art ausgeführt, wie bei dem Bromjodaethylen. Das Produkt der Reaction gab nach Entfärbung und Trocknen ein Destillat, das zwischen  $108-112^{\circ}$  siedete und alle Eigenschaften des gebromten Bromäthyls hatte.

Das Bromjodaethyliden reagirt leicht mit  $\text{KHO}$  in alkoholischer Lösung. Die Produkte dieser Reaction sind  $\text{KJ}$  und  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$ . Mit  $\text{AgNO}_3$  in wässriger Lösung reagirt die reine Verbindung viel leichter und mehr energisch als das geschmolzene Bromjodaethylen; die Flüssigkeit erwärmt sich etwas, und es setzt sich  $\text{AgJ}$  ab. Diese Reaction wurde schon von Pfaundler <sup>1)</sup> entdeckt. Ich habe sie wiederholt und kann sie bestätigen.

Die höher siedende Verbindung Reboul's habe ich nach der von ihm angegebenen Methode bereitet. Ich habe jedoch wegen der Schwierigkeit, erheblichere Mengen derselben zu bekommen, mich mit derselben sehr wenig beschäftigt. Bei der Bereitung habe ich die concentrirte Jodwasserstoffsäure auf Bromvinyl circa 18 Stunden bei einer Temperatur von  $100^{\circ}$  einwirken lassen. Das Produkt aus den Röhren gab bei der Destillation etwa  $\frac{1}{3}$  der ganzen Menge Flüssigkeit, die zwischen  $160^{\circ}-162^{\circ}$  siedete. Bei der Destillation zersetzt

<sup>1)</sup> Bulletin mensuel de la soc. chim. a Paris III, 243.

sich aber die Verbindung sehr stark. Das Destillationsprodukt ist immer dunkelroth gefärbt, nimmt aber unter Einwirkung von wässerigem Kali eine gelbliche Färbung an. Getrocknet färbt sich die Flüssigkeit bald wieder dunkelroth. Die zwischen  $160^{\circ}$ — $162^{\circ}$  übergegangene schwachgelbe Verbindung gab bei der Dampfdichtebestimmung in dem Hofmann'schen Apparat bei  $132^{\circ}$  das specifische Gewicht des Dampfes 8.507, während die Theorie 8.137 fordert. Bei der Analyse dieser Substanz bekam ich folgende Zahlen:

0.515 Gr. Substanz wurden in derselben Art wie die Aethylidenverbindung verbrannt. Erhalten wurden 0.189 Gr.  $\text{CO}_2$  und 0.084 Gr.  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Theorie.		Versuch.
$\text{C}_2$	24	10.21	10.01
$\text{H}_4$	4	1.71	1.81
Br	80	34.04	—
J	127	54.04	—
	235	100.00.	

Die höher siedende Substanz Reboul's unterscheidet sich von der Aethylen- und Aethylidenverbindung durch ihren Geruch und ihren hohen Siedepunkt. Auch krystallisirt sie bei dem Abkühlen bis auf  $-18^{\circ}$  nicht. Mit einer wässerigen Lösung von  $\text{AgNO}_3$  reagirt die weder freies Jod noch Jodwasserstoffsäure enthaltende Verbindung viel energischer als die beiden anderen Verbindungen, und es scheidet sich  $\text{AgJ}$  ab. Ein Versuch, durch Verdrängung von Jod ein nur Brom enthaltendes Produkt zu bekommen, gab kein entscheidendes Resultat wegen der kleinen Menge Substanz, die mir zu Gebote stand. Bei der Destillation des Produktes ging eine kleine Menge Flüssigkeit über, die zwischen  $108^{\circ}$ — $115^{\circ}$  siedete und offenbar gebromtes Bromäethyl war. Die Temperatur stieg darauf schnell auf  $130^{\circ}$ , und zwischen  $135^{\circ}$ — $142^{\circ}$  destillirte unter starker Zersetzung eine fast schwarze Flüssigkeit von scharfem aber zugleich aromatischem Geruch.

Hr. Friedel behauptet, die höher siedende Verbindung Reboul's sei eine Mischung des von mir entdeckten Körpers mit der Aethylidenverbindung, und nimmt an, dass geringe Mengen der Aethylidenverbindung die Krystallisationsfähigkeit der Aethylenverbindung vernichten oder wenigstens sehr beeinträchtigen können. Um zu einem Schluss in dieser Hinsicht zu kommen, habe ich die Aethylen- und Aethylidenverbindung in mehreren Verhältnissen gemischt und dabei folgende Resultate erhalten:

1) Mischungen, die von 5—15 pCt. der Aethylidenverbindung enthalten, krystallisiren bei gewöhnlicher Zimmertemperatur.

2) Eine Mischung von 20 pCt. Aethyliden- und 80 pCt. Aethylenverbindung fängt bei  $8^{\circ}$  an zu krystallisiren und ist bei  $-18^{\circ}$  vollkommen fest.

3) Eine Mischung von 50 pCt. Aethyliden- und 50 pCt. Aethylenverbindung krystallisirt bei  $-18^{\circ}$ . Die Mischung gab bei der Destillation durch den Linnemann'schen Dephlegmator einen über  $153^{\circ}$  siedenden Theil des Destillats, der bei gewöhnlicher Temperatur zu krystallisiren anfang und bei  $-18^{\circ}$  noch mehr Krystalle gab. Die Krystalle wurden noch kalt gesammelt und zwischen Löschpapier mehrmals ausgepresst. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle war  $+26^{\circ}$ .

4) Eine Mischung, die 80 pCt. Aethyliden- und 20 pCt. Aethylenverbindung enthält, krystallisirt nicht beim Abkühlen auf  $-18^{\circ}$ .

5) Eine Mischung von 81 Gr. der Aethylidenverbindung und 9 Gr. der Aethylenverbindung wurde durch den Linnemann'schen Dephlegmator destillirt. Es gingen 62 Gr. Flüssigkeit über, die zwischen  $140^{\circ}$ — $144^{\circ}$  siedete, 13 Gr. von  $144^{\circ}$ — $148^{\circ}$  und 13 Gr. von  $148^{\circ}$  bis  $158^{\circ}$ . In dem Kolben blieb 1 Gr. Flüssigkeit zurück, die bei  $+3^{\circ}$  erstarrte. Die zwischen  $148^{\circ}$ — $158^{\circ}$  siedende Flüssigkeit wurde noch einmal destillirt, wobei ich eine zwischen  $143^{\circ}$ — $155^{\circ}$  siedende nicht krystallisirende Flüssigkeit erhielt; die höher (bis zu  $160^{\circ}$ ) siedende Flüssigkeit und das in dem Kolben Zurückgebliebene erstarrte beim Abkühlen mit Eis. Der Versuch zeigt also, dass sogar aus einer 10procentigen Lösung das Bromjodaethylen abgeschieden werden kann.

Alle die hier angeführten Mischungen wurden aus reinem Bromjodaethylen vom Schmelzpunkte  $25^{\circ}.5$  und aus reinem, bei  $142^{\circ}$  bis  $143^{\circ}$  siedendem Bromjodaethyliden gemacht. Nach dem Abwägen wurden die beiden Substanzen gemischt, wobei immer eine mehr oder weniger starke Abkühlung wahrgenommen wurde, die Mischung im Wasserbade bis zur völligen Schmelzung der Aethylenverbindung erwärmt gut gemischt und wenigstens 24 Stunden stehen gelassen. Von den so bereiteten Mischungen zeigte keine weder den Geruch noch die übrigen Eigenschaften der höher siedenden Substanz Rebol's.

In Folge dieser Versuche muss ich also die Ansicht von Hrn. Friedel als unbegründet betrachten. Weitere Versuche müssen über die Natur der höher siedenden Rebol'schen Substanz eine Auskunft geben; dass sie aber keine Mischung der Aethylen- und Aethylidenverbindung, geht, wie ich glaube, aus den Versuchen klar hervor.

Charkow, den 9./21. Juni 1874.