

134. L. Aronstein und J. M. A. Kramps: Ueber die Einwirkung von Jodäthyl auf Jodessigsäureäthylester.

(Eingegangen am 8. März 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die leichte Zersetzlichkeit des Jodäthyls, die unter Anderem aus der schon bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einfluss des Lichts stattfindenden Jodausscheidung hervorgeht, liess es als möglich erscheinen, dass dieser Körper bei höherer Temperatur auch ohne Anwendung molekularen Silbers oder Kupfers im Stande sein würde, das Jod in den jodsubstituirten Säuren durch Aethyl zu ersetzen. In der Voraussetzung, dass eine Reaction stattfinden würde nach der Gleichung:



wurden molekulare Mengen Jodessigsäureäthylester und Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre mehrere Stunden lang einer Temperatur von 230° ausgesetzt. Es hatte sich eine schwarze, feste Masse abgeschieden. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich ein mässiger Druck und es entwich ein brennbares Gas. Der Geruch nach Jodessigsäureester war verschwunden. Der flüssige Inhalt wurde der Destillation im Wasserbade unterworfen. Zwischen 70 und 80° destillirte unverändertes Jodäthyl über. Die zurückgebliebene Flüssigkeit roch stark nach Essigsäure. Sie wurde über freiem Feuer destillirt. Im Destillat konnte die Essigsäure an den bekannten Reactionen erkannt und durch das Silbersalz sehr leicht nachgewiesen werden. Von Buttersäure oder Buttersäureäthylester war keine Spur zu entdecken.

Der feste Inhalt wurde mit Aether ausgezogen. Es blieb eine schwarze, kohlige, in allen Lösungsmitteln unlösliche Masse zurück. Die ätherische Lösung wurde durch schwefelige Säure vom Jod befreit und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es trat eine reichliche Krystallisation von weissen Nadeln ein, die durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol sehr leicht rein und vollkommen farblos erhalten werden konnten. Im Wasser war der Körper unlöslich. Der Schmelzpunkt wurde constant zwischen 81 und 82° gefunden. Bei 85° zersetzt sich der Stoff unter Abscheidung von Jod. Auch beim Aufbewahren am Licht und im luftleeren Raum fand leicht Zersetzung statt. Die Analyse ergab, dass er die Zusammensetzung des Aethylenjodids hatte:

	Gefunden		pCt.	Berechnet für C ₂ H ₄ J ₂
	I.	II.		
C	9.00	—	pCt.	8.51 pCt.
H	1.66	—	-	1.42 -
J	—	90.17	-	90.07 .

Auch alle übrigen Eigenschaften mit Ausnahme des Schmelzpunktes, der zu 70, 73 und 75° angegeben wird, stimmen mit denen

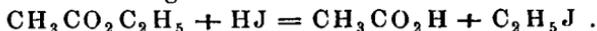
des Aethylenjodids überein. Wie aus dem Folgenden hervorgeht, kommt aber dem Aethylenjodid wirklich der oben angegebene Schmelzpunkt zu.

Um zu untersuchen, ob das erhaltene Aethylenjodid das Reactionsprodukt beider Körper oder nur das Zersetzungsprodukt eines derselben war, wurden 3 Röhren gleichzeitig auf 230° erhitzt, wovon die eine 10 g Jodessigsäureäthylester nebst 8 g Aethyljodid, die zweite allein 10 g Jodessigsäureäthylester, die dritte allein 8 g Aethyljodid enthielt. Der Inhalt aller Röhren war nach einigen Stunden stark geschwärzt. Die erste Röhre enthielt dieselben Produkte wie oben. Nur war der Druck sehr gering. Die Ausbeute an reinem Aethylenjodid betrug 3.5 g. Die zweite Röhre enthielt ausser einer Menge Kohle und freiem Jod nur Essigsäure, Jodwasserstoff, Jodäthyl und sehr geringe Spuren eines aus Aether krystallisirenden Stoffes, der, nach dem Habitus der Krystalle unter dem Mikroskop zu urtheilen, wahrscheinlich aus Aethylenjodid bestand. In der dritten Röhre war sehr starker Druck. Das Gas wurde über Wasser aufgefangen. Es war brennbar, wurde durch Brom nicht absorbiert, gab kein Acetylsilber mit ammoniakalischer Silberlösung und bestand wahrscheinlich aus Aethan. Das Wasser, das zum Auffangen gedient hatte, enthielt Jodwasserstoff. Der flüssige Inhalt bestand aus Aethyljodid, das aber einen krystallisirbaren Stoff gelöst enthielt, der nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol den Schmelzpunkt 81° zeigte und an allen Eigenschaften als Aethylenjodid erkannt wurde. Seine Menge betrug kaum 0.2 g.

Obschon also jeder der beiden Körper für sich beim Erhitzen auf 230° Aethylenjodid ergab, waren doch die Mengenverhältnisse des Aethylenjodids, das aus den gleichzeitig und in gleicher Weise behandelten Röhren erhalten wurde, Beweis genug, dass Aethylenjodid als ein Einwirkungsprodukt von Jodessigsäureäthylester auf Jodäthyl zu betrachten war. Möglicher Weise hatte eine Reaction stattgefunden nach der Gleichung:



der durch sekundäre Reaction entstehende Jodwasserstoff zerstörte den Essigsäureester wie folgt:



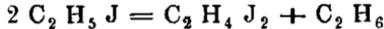
Diese Voraussetzung wurde durch den Versuch vollständig bestätigt.

Aethyljodid und Jodessigsäureäthylester wurden bei einer Temperatur, die 200° nicht überstieg, mehrere Tage lang in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Die Flüssigkeit war dunkler geworden, eine feste Masse hatte sich jedoch nicht abgeschieden. In der Röhre war kein Druck vorhanden. Der Inhalt hatte noch den erstickenden Geruch des Jodessigsäureesters. Aus dem Wasserbad destillirte ein grosser Theil der Flüssigkeit zwischen 70 und 80° über. Ungefähr die Hälfte des erhaltenen Destillats löste sich in Wasser. Das Unge löste erwies sich als unverändertes Aethyljodid. Das Gelöste konnte

schon durch den Geruch als Essigsäureäthylester erkannt werden. Die Lösung wurde mit Barytwasser behandelt und destillirt. Mit dem Destillat wurde eine reichliche Jodoformreaction erhalten, während das gebildete Bariumsalz als Bariumcitrat erkannt wurde.

Die beim Destilliren aus dem Wasserbad zurückgebliebene Flüssigkeit hinterliess beim Verdunsten über Schwefelsäure Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol durch den Schmelzpunkt von 81° sowie durch ihre sonstigen Eigenschaften mit Aethylenjodid identificirt wurden.

Die Reaction war also in gänzlich unerwarteter Weise verlaufen. Soweit uns bekannt, ist sie auch ohne Analogie, denn die von E. Kopp (Journ. de Pharm. (3) VI, p. 110) beobachtete Bildung von Aethylenjodid aus Aethyljodid, wenn dieses durch rothglühende Röhren geleitet wird, kann wohl nicht hierhergerechnet werden. Die von uns beobachtete, schon bei 230° stattfindende theilweise Zersetzung des Aethyljodids kann man aber unter der wahrscheinlichen Voraussetzung, dass sie nach der Gleichung



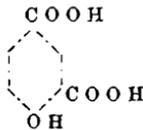
verläuft, als eine analoge Reaction betrachten. Wir sind beschäftigt, durch weitere Untersuchungen auch mit anderen Jodverbindungen die Reaction auf ihre Allgemeinheit zu prüfen und hoffen der Gesellschaft bald weitere Mittheilung über diesen Gegenstand machen zu können.

Breda, Laborat. der Königl. Milit. Akad., den 6. März 1880.

135. Karl Heine: Ueber γ -Sulfoisophtalsäure und die derselben entsprechende γ -Oxyisophtalsäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXIII; vorgetragen von Hrn. Tiemann.]

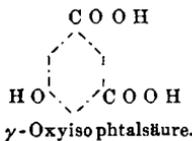
Von der Theorie werden drei isomere Oxyisophtalsäuren angezeigt, deren Constitution sich durch die folgenden drei Schemata ausdrücken lässt:



α -Oxyisophtalsäure.



β -Oxyisophtalsäure.



γ -Oxyisophtalsäure.