

im Aether (freiwillig) erzeugt wird, und endlich über den bei langsamer Verbrennung bezüglich Verharzung des Terpentinöls entstehenden Körper, welcher den aktiven Sauerstoff unter ähnlichen Bedingungen entwickelt, nach Beendigung meiner Arbeit ausführlichen Bericht zu erstatten.

Dresden, den 6. März 1881.

**115. L. Aronstein und J. M. A. Kramps: Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Jodessigsäuremethylester.**

(Eingegangen am 8. März; verlesen von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten (XIII, 489) haben wir mitgetheilt, dass Jodäthyl und Jodessigsäureäthylester auf einander unter Bildung von Aethylenjodid und essigsauerm Aethylester einwirken. Zuförderst haben wir nun versucht ob es gelingen würde, ebenso aus Jodmethyl und Jodessigsäuremethylester das Methylenjodid und den Essigsäuremethylester zu erhalten.

Zur Darstellung des Jodessigsäuremethylesters wurden 50 g Chlor-essigsäuremethylester in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Jodkalium einige Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Hierauf wurde der Alkohol aus dem Wasserbade abdestillirt, der Ester mit Wasser ausgefällt, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Beinahe Alles ging zwischen  $168^{\circ}$  und  $173^{\circ}$  über, und nach mehrmaligem Rektificiren siedete der Ester zwischen  $169^{\circ}$  und  $171^{\circ}$  (Thermometer ganz im Dampf) unter geringer Zersetzung. Um den Ester vom gelösten Jod zu befreien, wurde er mit Quecksilber geschüttelt und bildete dann eine wasserhelle Flüssigkeit von erstickendem und zu Thränen reizenden Geruch.

40 g des reinen Jodessigsäuremethylesters wurden mit 32 g Jodmethyl gemengt, die Flüssigkeit auf drei Röhren vertheilt und diese einen Tag lang auf  $220^{\circ}$  erhitzt. Aeusserlich zeigte der Inhalt keine Veränderung. Beim Oeffnen war kein Druck wahrzunehmen. Eine nähere Untersuchung des Inhalts ergab, dass keinerlei Veränderung stattgefunden hatte.

Weitere Versuche lehrten, dass die Temperatur auf  $320^{\circ}$  gesteigert werden musste, ehe eine Veränderung des Inhalts stattfand. Eine sechs Stunden dauernde Erhitzung genügte noch nicht, um den Geruch nach Jodessigsäuremethylester verschwinden zu lassen. Die Röhren zeigten beim Oeffnen ziemlich starken Druck. Das entweichende Gas brannte mit wenig leuchtender Flamme. Es hatte sich viel Jod und kohlige Substanz abgeschieden. Die Flüssigkeit wurde von dieser abgossen und aus dem Wasserbade destillirt. Das Gesamtgewicht des Destillats betrug 38 g. Hieraus wurden durch

Fractioniren 28 g reines, bei 45° siedendes Jodmethyl abgeschieden. Das Uebrige ging zwischen 50° und 60° über. Es hatte den Geruch des Essigsäuremethylesters. Diese Flüssigkeit wurde mit alkoholischem Kali verseift. Die alkoholische Lösung wurde auf dem Wasserbade verdampft und das Kalisalz mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Das Jodwasserstoff haltende Destillat wurde mit Baryumcarbonat neutralisirt und das Baryumsalz mit Silbernitrat gefällt; der Niederschlag wurde mit Wasser ausgekocht und aus der heissen wässrigen Lösung krystallisirte beim Erkalten ein Salz, das das charakteristische Aussehen des essigsäuren Silbers hatte. Es wurde analysirt:

|               |                             |
|---------------|-----------------------------|
| Gefunden      | Berechnet für $C_2H_3O, Ag$ |
| Ag 64.38 pCt. | 64.67 pCt.                  |

Das zwischen 50° und 60° Uebergegangene bestand also aus Essigsäuremethylester, dem noch etwas Jodmethyl beigemischt war.

Der beim Destilliren aus dem Wasserbade zurückgebliebene Theil wurde durch Schütteln mit Quecksilber vom gelösten Jod befreit, und da er stark sauer reagirte, mit Natriumcarbonat vorsichtig neutralisirt. Das Natriumsalz gab die Reaktionen der Essigsäure. Durch die Bereitung und Analyse des Silbersalzes wurde bestimmt nachgewiesen, dass die gebildete freie Säure nur aus Essigsäure bestand. Der nun noch übrige Theil des flüssigen Röhreninhalts, dessen Menge ungefähr 6 g betrug, erwies sich durch Siedepunkt und Geruch als unveränderter Jodessigsäuremethylester. Methylenjodid konnte darin nicht aufgefunden werden.

Der kohligen Masse konnte durch Aether ausser etwas humusartiger Substanz nur freies Jod entzogen werden. Auch an andere Lösungsmittel gab sie nichts ab.

Das Erhitzen einer Röhre mit Jodessigsäuremethylester allein auf 320° ergab dieselben Produkte, nämlich: Kohle, Jod, Essigsäuremethylester, freie Essigsäure, etwas Jodmethyl, unveränderten Jodessigsäuremethylester und brennbares Gas.

Jodmethyl allein blieb auch bei tagelangem Erhitzen auf 320° bis 350° gänzlich unverändert.

Die Reaktion war also ganz anders verlaufen wie beim Jodäthyl und Jodessigsäureäthylester. Das Jodmethyl hatte augenscheinlich an der Reaktion nicht theilgenommen. Der Jodessigsäuremethylester hatte durch die hohe Versuchstemperatur theilweise eine tiefergehende Zersetzung erlitten. Die bei dieser Zersetzung entstandene Jodwasserstoffsäure hatte einestheils dem Jodessigsäuremethylester zu Essigsäuremethylester, anderentheils etwas Jodmethyl wahrscheinlich zu Methan reducirt, während ausserdem auch Essigsäuremethylester theilweise in Jodmethyl und freie Essigsäure verändert war.

Breda, Laborat. der Königl. Milit.-Akad., den 6. März 1881.