

104. Louis Henry: Zur Kenntniss des Trimethylenjodids. (Eingegangen am 16. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das mir soeben zugehende Heft 2 der diesjährigen Berichte enthält eine Notiz des Hrn. W. H. Perkin (jun.) neben das Trimethylenjodid. Derselbe erhält diesen Körper durch Wechselwirkung des Bromids mit Jodkalium in alkoholischer Lösung.

Es mag mir erlaubt sein in erster Linie zu bemerken, dass ich bereits seit dem vorigen Sommer im Besitze des Trimethylenjodids war, welches ich auf dieselbe Weise durch Einwirkung von Jodkalium oder Jodnatrium auf das Bromid $\text{CH}_2\text{Br} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2\text{Br}$ erhalten habe. Eine Probe desselben habe ich seinerzeit an meinen Collegen und Freund, Hrn. Prof. Franchimont in Leyden zugesendet.

Ich erinnere daran, dass ich bereits bei verschiedenen Gelegenheiten darauf aufmerksam gemacht habe, dass man mit grossem Erfolge das in starkem Alkohol leicht lösliche Jodnatrium zur Darstellung der Jodhydrine aus den entsprechenden Bromhydrinen und Chlorhydrinen gebrauchen kann. Noch im letzten Jahrgange dieser Berichte XVII, 1132, beschrieb ich das auf diese Weise erhaltene Propargyljodid.

Die Notizen, welche ich über das Trimethylenjodid gesammelt habe, stimmen mit denen des Hrn. Perkin überein; überdies habe ich gefunden, dass dasselbe unter einem Druck von 763 mm bei 224° siedet, und dass es noch bei -20° flüssig bleibt. Die Analyse ergab mir folgendes Resultat:

	Gefunden		Berechnet
J	85.45	85.72	85.81 pCt.

Ich füge noch hinzu, dass sich dieser Körper unter den angegebenen Bedingungen viel schneller darstellen lässt als Hr. Perkin es angiebt; ein so langes Erhitzen ist nicht nothwendig.

Als ich im vergangenen Jahre das Trimethylenjodid darstellte, wusste ich nicht, dass dieser Körper bereits existirte; später habe ich festgestellt, dass ihn Hr. Freund im Jahre 1881 durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Trimethylenglycol gewonnen hatte ¹⁾. Indessen vermindert dieser Umstand nicht im Geringsten mein Interesse an der Verbindung. Das was sie in meinen Augen beachtenswerth macht, ist ihre Stabilität gegenüber der Einwirkung der Wärme und ihr physikalischer Zustand, demzufolge sie nicht einmal bei -20° fest wird.

Das Aethylenjodid, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{J} \\ | \\ \text{---} \\ | \\ \text{CH}_2\text{J} \end{array}$, ist nicht destillirbar; es ist ein fester Körper und schmilzt bei 82° .

¹⁾ Monatshefte für Chemie II, 640.

Wenn ich es auch unterlasse, mich hier näher über die Stabilität des Trimethylenjodids auszulassen — ich werde bei einer anderen Gelegenheit darauf zurückkommen, so möchte ich doch gleichwohl auf den Umstand besonders aufmerksam machen, welcher diesen physikalischen Zustand bedingt; dieselbe Differenz, welche man bezüglich der Schmelzpunkte zwischen $\text{CH}_2\text{J} \cdots \text{CH}_2\text{J}$ und $\text{CH}_2\text{J} \text{---} \text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2\text{J}$ beobachtet, findet sich im Allgemeinen zwischen allen Aethylenderivaten und den ihnen entsprechenden Trimethylderivaten.

Das Aethylenbromid $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ wird leicht fest und schmilzt bei $9\text{--}10^\circ$; das Trimethylenbromid ist flüssig und wird selbst bei -20° noch nicht fest. Das Aethylenbromjod ist fest und schmilzt bei $+28^\circ$; das Trimethylenbromjod, $\text{CH}_2\text{Br} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2\text{J}$, ist eine Flüssigkeit, welche gegen 195° siedet. Das Aethylensulfoeyanat, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SCN})_2$, ist ein fester Körper und schmilzt bei 90° ; das Trimethylensulfoeyanat, $\text{C}_3\text{H}_6(\text{SCN})_2$, welches ich auf dem gewöhnlichen Wege erhalten habe, ist eine ziemlich dicke Flüssigkeit, welche ich nicht zum Erstarren zu bringen vermochte.

Die Einführung der Methylgruppe CH_3 in die Kette $\text{C} \text{---} \text{C}$ veranlasst ein manchmal beträchtliches Sinken des Schmelzpunktes; diese Thatsache zeigt sich bei den Derivaten der Essigsäure und den entsprechenden Propionsäurederivaten, bei den Derivaten der Glycolsäure und denen der Oxypropionsäure, bei den Derivaten der Oxalsäure und denen der Malonsäure, und zwar bei den Derivaten der verschiedensten Arten, Säuren und Amidn, einfachen und zusammengesetzten.

Ich bemerke noch, dass sich dasselbe Phänomen bezüglich des Unterschiedes der Schmelzbarkeit der Verbindungen in noch höherem Grade zwischen der Kohlenstoffkette $\text{---C} \text{---} (\text{CH}_2)_2 \text{---C} \text{---}$ und den Derivaten von $\text{---C} \text{---} (\text{CH}_2)_3 \text{---C} \text{---}$ zeigt: Die Derivate der normalen Brenzweinsäure, und zwar der verschiedensten Arten, Säuren, Amide u. s. w. sind bedeutend leichter schmelzbar, als die der Bernsteinsäure. Dies bildet für die oben gegebene Regel ein bemerkenswerthes Beispiel. Das Bernsteinsäurenitril $\text{CN} \text{---} (\text{CH}_2)_2 \text{---CN}$ ist fest und schmilzt bei 54.5° ; das normale Brenzweinsäurenitril ist im Gegentheil eine ziemlich dickliche Flüssigkeit, welche mit beachtenswerther Regelmässigkeit bei 274° siedet und selbst bei -23° noch nicht fest wird.¹⁾

¹⁾ Die Nitrile der Oxalsäurereihe bilden die Glieder einer sehr merkwürdigen Körpergruppe. Ich habe die Aufmerksamkeit der Chemiker schon auf das erste Glied derselben, $\text{CN} \text{---} \text{CN}$, gelenkt und beschäftige mich augenblicklich mit der Darstellung des Malonsäurenitrils, $\text{.CN} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CN}$.

Auf die vorstehenden Thatsachen glaubte ich aufmerksam machen zu müssen, um zu zeigen, aus welchem Grunde ich mich mit dem Trimethylenjodid beschäftigte und dasselbe das Interesse verdient, das ich ihm bei dem Studium der physikalischen Eigenschaften der Verbindungen, welche die Kette $\text{>C---(CH}_2\text{)}_n\text{---C<}$ enthalten, der paaren und unpaaren, besonders bezüglich der Oxalsäuregruppe in der Fettreihe zollte.

Löwen, den 14. Februar 1885.