

II sich bildendes 64.37 pCt. C, 4.82 pCt. H, 30.81 pCt. O. Gefunden wurde bei der Analyse verschiedenartig dargestellter Präparate:

	Präparat No. 33.			Präp. No. 38.	Präp. No. 37.	
	I	II	III		IV	V
C	64.67	64.66	—	64.77	64.18	64.28
H	—	5.23	5.29	5.24	5.52	5.23
O (Diff.)	—	30.11	—	29.99	30.30	30.49

Trotzdem will ich den erwähnten Analysen nicht mehr Bedeutung beilegen, als sie verdienen, da den Condensationsproducten wichtige Kriterien der Reinheit überhaupt fehlen. Sie können weder krystallisirt erhalten noch durch Fällung gereinigt werden. Der Schmelzpunkt fehlt ebenso.

Ich beschäftige mich gegenwärtig mit dem Studium der Derivate des Methylfurolophloroglucides, um zu krystallisirten Körpern zu gelangen, und hoffe, dass es auf diesem Wege möglich sein wird, die Constitution und Molekulargröße der Muttersubstanz zu bestimmen. Die

Benzoylirung des Phloroglucides

wurde nach der Schotten-Baumann'schen Methode vorgenommen und das überschüssige Benzoylchlorid sorgfältig entfernt. Der Körper hat eine helle graugelbe Farbe und unterscheidet sich von der Muttersubstanz durch seine Unlöslichkeit in Alkohol und wässrigen Alkalien, ferner durch die Löslichkeit in Xylol u. a. Die Benzoylirung mit Benzoësäureanhydrid führte zu harzigen Producten.

In einer späteren Mittheilung will ich darüber mehr berichten.

Zum Schlusse sage ich Hrn. Stud. chem. Otakar Laxa, der mich bei der Darstellung der Ausgangsproducte wesentlich unterstützt hat, meinen besten Dank.

Anorg.-anal. Laborat. der böhm. technischen Hochschule Prag.

217. Heinrich Biltz: Dijodacetylen und Tetrajodäthylen.

(Eingegangen am 20. Mai 1897.)

Dijodacetylen $CJ:CJ$ und sein Dijodadditionsproduct, das Tetrajodäthylen $CJ_2:CJ_2$, sind bisher nicht ganz leicht zugängliche Körper. Ersteres ist, wie es scheint, bisher überhaupt noch nicht in reinem Zustand dargestellt worden. Eine wohlfeile Methode ihrer Darstellung und eine Untersuchung ihrer Eigenschaften, zu der ich mich mit Herrn Dr. St. Werner¹⁾ vereinigt hatte, seien im Folgenden gegeben.

¹⁾ Stephan Werner, Ueber die Einwirkung von Jod auf Calciumcarbid. Diss., Greifswald 1897.

Dijodacetylen hat zuerst Berend¹⁾ unter Händen gehabt. Er erhielt es durch Einwirkung einer ätherischen Jodlösung auf Acetylen-silber, sah es aber für ein Dijodadditionsproduct des Acetylens an. Dass die Substanz aber wasserstofffrei ist, erkannte v. Baeyer²⁾ und erklärte sie für das Dijodacetylen. Das von Berend dargestellte Präparat schmolz bei 74°, war gelb gefärbt und zeichnete sich durch seinen ausserordentlich widerlichen Geruch aus. Es hat sich nun gezeigt, dass ein so gewonnenes Präparat durchaus nicht einheitlich ist, sondern wechselnde Mengen — bis zu 30 pCt. — von Tetrajod-äthylen enthält.

Tetrajodäthylen erhielten zuerst Homolka und Stolz³⁾ in geringer Ausbeute bei der Einwirkung von wässriger Jod-Jodkalium-lösung auf Acetylenkupfer als gelbe, geruchlose Krystalle vom Schmelzpunkt 165°; ferner gewannen sie es bei dem Versuch, Jodpropargylsäure aus der Kupferverbindung des propargylsauren Kaliums darzustellen. Auch dies Präparat ist nicht rein gewesen, da der reine Körper um 22° höher schmilzt. Rein wurde Tetrajodäthylen zuerst von Maguene und Taine⁴⁾ durch Addition von Jod an das Berend'sche Dijodacetylen in Schwefelkohlenstofflösung erhalten.

Ein Gemisch von Dijodacetylen und Tetrajodäthylen erhielt Maguene⁵⁾, als er zu einem Gemisch von Baryumcarbid, Jod und Benzol Wasser tropfen liess. Die Ausbeute an diesem Gemisch betrug etwa 20 pCt., auf das angewandte Jod berechnet; der Rest des Jods wurde an Baryum gebunden.

Durch eine geeignete Modification dieses Verfahrens gelang es, das Baryumcarbid durch das jetzt leicht erhältliche Calciumcarbid zu ersetzen und die Ausbeute auf etwa 85—90 pCt. zu erhöhen.

Diese Verbesserung ist insofern von Bedeutung, als beide Jodkohlenstoffe recht beachtenswerthe physiologische Eigenschaften besitzen. Dijodacetylen ist ein heftiges Gift für Mikroorganismen und einer der hervorragendsten Fäulnisshinderer, dem an Wirksamkeit nur das ausserordentlich giftige Jodcyan zur Seite steht. Im Thierkörper wirkt es offenbar durch Abspaltung von Jod; ein Theil geht wohl unzersetzt durch den Thierkörper hindurch. Die Versuche sind im Greifswalder [pharmakologischen Institut unter Leitung des Herrn Prof. H. Schulz ausgeführt worden; die Einzelheiten werden von Herrn Dr. E. Mebert in Kürze in seiner Dissertation veröffentlicht

¹⁾ M. Berend, *Ann. d. Chem. und Pharm.* 135, 257 (1865).

²⁾ A. v. Baeyer, *diese Berichte* 18, 2275 (1885).

³⁾ B. Homolka und Fr. Stolz, *diese Berichte* 18, 2283 (1885).

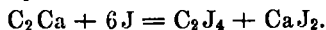
⁴⁾ Maguene und Taine, *Zeitschr. d. österreich. Apoth.-Vereins* 31, 810 (1893); *Apotheker-Zeitung* 8, 613 (1893).

⁵⁾ L. Maguene, *Bull. soc. chim.* [3] 7, 777; 9, 643 (1893).

werden. Tetrajodäthylen übt gleich dem Jodoform einen den Wundheilungsprocess befördernden Einfluss aus und vermag es vollkommen zu ersetzen. Vor dem Jodoform hat es den grossen Vortheil der Geruchlosigkeit. Seit einiger Zeit wird Tetrajodäthylen, wie ich höre, namentlich in Frankreich unter dem Namen Dijodoform als Jodoformersatz verwendet. Dijodacetylen ist seines Geruchs wegen medicinisch nicht verwendbar.

Darstellung des Rohproductes.

50 g Jod wurden unter Erwärmen in einer concentrirten wässrigen Lösung von 25 g Jodkalium grösstentheils gelöst; die Lösung wurde in einem dickwandigen Becherglase, einem sogen. Filtrirstutzen, auf etwa 0° abgekühlt. Unter andauerndem Umrühren mit einer Turbine wurde nun grob-gepulvertes Calciumcarbid in kleinen Portionen zugesetzt. Alsbald machte sich ein die Schleimhäute heftig reizender, ausserordentlich stechender Geruch bemerkbar — ein Zeichen, dass die Bildung von Dijodacetylen begonnen hatte. Diese geht nach folgender Gleichung vor sich:



Nach kaum einer Viertelstunde war die Flüssigkeit entfärbt, also kein freies Jod mehr vorhanden. Wie aus den Gleichungen hervorgeht, ist eine reichliche Menge Jod durch den Verlauf der Reaction selbst am Calcium gebunden; grössere Mengen sind dadurch verloren gegangen, dass ein Theil des Calciumcarbids mit Wasser sich zu Calciumhydroxyd und Acetylen umgesetzt hat und das Calciumhydroxyd sich mit dem freien Jod zu Calciumjodid und Calciumjodat verbunden hat.

Um das am Kalk gebundene Jod der Reaction zugänglich zu machen, wurde eine warme Lösung von 35 g Kaliumjodat in 150 g Wasser zugefügt und nach dem Abkühlen mit Eis eine kleine Menge roher Salzsäure eingegeben, so dass schwach saure Reaction eintrat und die Masse sich durch etwas in Freiheit gesetztes Jod gelb-bräunlich färbte. Jetzt wurde wieder etwas Calciumcarbid eingetragen; wenn Entfärbung eingetreten war, wieder etwas Salzsäure, dann wieder Calciumcarbid und so fort, bis auf weiteren Zusatz von Salzsäure nur noch eine minimale Gelbfärbung sich zeigte. Die Reaction ist in vier bis fünf Stunden beendigt.

In dieser Weise ist es möglich, fast alles Jod zu der gewünschten Reaction zu verwenden. Die Masse wird zum Schluss schwach angesäuert, auf einem grossen Saugtrichter scharf abgesogen und zur Entfernung der Wasserreste mit wenig kaltem Alkohol gewaschen. Aus dem Filtrirrückstand wird das Jodkohlenstoffgemisch mit kochendem Aether ausgezogen; nach dem Abdestilliren des Aethers hinter-

bleibt eine grau-gelbliche Masse. Das Abdestilliren des Aethers ist auf einem Wasserbade bei gelinder Temperatur auszuführen, weil das Reactionsproduct bei stärkerem und zu langem Erwärmen Neigung zu momentaner Zersetzung zeigt. Bei Verwendung der angegebenen Mengen erhält man 84 g Ausbeute.

Trennung des Rohproductes.

Das Rohproduct erwies sich, wie ein directer Vergleich zeigt, als identisch mit dem Berend'schen Körper: es war ein Gemisch von Dijodacetylen und Tetrajodäthylen. Zur Trennung konnten verschiedene Wege eingeschlagen werden. Sie gelingt einmal dadurch, dass man das Rohproduct aus Eisessig umkrystallisirt, wobei sich nur Tetrajodäthylen ausscheidet; werden von der Mutterlauge etwa zwei Drittel abdestillirt, so krystallisiren aus dem Rückstand noch weitere Mengen aus. Das Dijodacetylen findet sich, da es leicht flüchtig ist, in dem abdestillirten Eisessig. Durch Zusatz einer reichlichen Menge Wasser wird es in weissen Flocken, die sich beim Umschütteln zusammenballen, gefällt. Die Flocken werden abfiltrirt, durch Abpressen von Feuchtigkeit befreit und aus möglichst wenig Lignoïn krystallisirt, wobei man glasglänzende farblose Nadeln erhält.

Für die Verarbeitung grösserer Mengen empfiehlt sich ein anderer Weg, nämlich die Destillation mit Wasser im Vacuum. Diese Destillation muss unter Druckverminderung ausgeführt werden, weil sonst leicht eine spontane, explosionsartige Zersetzung des Dijodacetylen unter Verkohlung und reichlicher Jodabscheidung eintritt. Etwa 50 g Rohproduct wurden bei meinen Versuchen mit etwa 250 g Wasser aus einem grossen Fractionirkolben, an dem ein langer Kühler nebst Vorlage angesetzt waren, auf einem Wasserbade unter ca. 100 mm Druck der Destillation unterworfen. Die Hauptmenge des übergelassenen Jodids setzt sich im Rohr des Kühlers zu rein weissen Krusten ab, während das Tetrajodäthylen vollkommen zurückbleibt. Zum Umkrystallisiren des Tetrajodäthylens wird am besten Toluol, das zu diesem Zweck von Maguenne und Taine empfohlen worden ist, verwandt; wenn nöthig reinigt man die Lösung durch Kochen mit trockner Thierkohle.

Dijodacetylen.

Dijodacetylen ist in den üblichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich; wie schon bemerkt krystallisirt man es am besten aus Lignoïn um. Dabei erhält man spröde, kleine, farblose Nadeln, nur vereinzelt etwas breitere Blättchen mit geringer Licht- und schwacher Doppelbrechung. Die Auslöschung war in allen beobachteten Fällen gerade; indessen liess sich bei den geringen Dimensionen nicht entscheiden, ob die Krystalle einachsige oder rhombische waren. In einer anderen

Probe liess sich an dem Prisma eine Abstumpfung der Kante erkennen; die Endigung bestand, soweit man sehen konnte, aus einer ganz flachen Pyramide [D].

Der widerliche Geruch des Dijodacetylen ist schon erwähnt, ebenso, dass der Dampf die Schleimbäute stark angreift. Es ist ausserordentlich leicht flüchtig, so dass eine kleine Substanzprobe sich bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade, ohne eine Spur zu hinterlassen, verflüchtigt. Am Licht röthet es sich schwach, offenbar unter Abscheidung von etwas Jod, wie dies ja zahlreiche Jodide thun.

Der Schmelzpunkt liegt bei 78° .

Analyse: Ber. für C_2J_2 .

Procente: C 8.6, H 0.0, J 91.4.

Gef. » » 8.7, 8.7, » 0.2, 0.3, » 91.4, 91.6.

Das Molekelgewicht wurde durch Ermittlung der Gefrierpunktsniedrigung einer Lösung in Benzol bestimmt.

Ber. für C_2J_2 : 278.

Gef.: 258, 271, 284.

Tetrajäodäthylen.

Tetrajäodäthylen ist in den üblichen Lösungsmitteln beträchtlich schwerer löslich, als das Dijodacetylen. Man krystallisirt es aus Eisessig oder besser Toluol, in dem es kalt sehr wenig löslich ist, um. Aus Eisessig erhält man citronengelbe, seidenglänzende Krystalle, die unter dem Mikroskop sich als sehr dünne Blättchen erwiesen; sie zeigen kaum Krystallform, wohl aber einen deutlichen Pleochroismus von hellgelb bis dunkel gelblichgrün. Auf der breiten Fläche tritt gerade Auslöschung auf; die Krystalle waren zu dünn, als dass die Auslöschungsrichtungen in den anderen Ebenen hätten bestimmt werden können. Unter dem Einfluss des Lichtes zerlegen sich die Krystalle rasch, so dass die Blättchen nach kurzer Zeit schon Aggregatpolarisation aufweisen. Aus Toluol erhält man gelbe Krystalle von glimmerartigem Habitus, starkem Glanz und guter Spaltbarkeit nach einer Fläche. Auf dieser grossen, rhombisch gestalteten Fläche war gerade Auslöschung zu beobachten und schiefer Austritt einer Achse. Die Krystalle sind jedenfalls zweiachsig, monoklin oder rhombisch. [D].

Tetrajäodäthylen schmilzt bei 187° ; am kurzen Thermometer bei 192° . Wie schon bemerkt, ist Tetrajäodäthylen nicht flüchtig und geruchlos.

Analyse: Ber. für C_2J_4 .

Procente: C 4.5, J 95.5.

Gef. » » 4.3, 4.4, » 95.4, 95.3.

Das Molekulargewicht wurde durch Ermittlung der Siedepunkterhöhung einer Benzollösung festgestellt.

Ber. für C_2J_4 : 532.

Gef.: 541, 588, 565.

Will man Tetrajodäthylen nach der angegebenen Methode allein, ohne Dijodacetylen zu isoliren, darstellen, so kocht man das abgeseugte Reactionsproduct statt mit Aether mit Toluol aus, filtrirt und trägt in die siedende Lösung so lange Jod ein, bis die Lösung eben einen geringen Ueberschuss davon enthält. Das im Rohproduct enthaltene Dijodacetylen addirt unter diesen Bedingungen momentan ein Molekül Jod. Beim Erkalten krystallisirt das Tetrajodäthylen aus.

Dies dürfte die beste und wohlfeilste Methode zur Darstellung des genannten Körpers sein. Nur wenn es sich um die Gewinnung einer kleinen Probe handelt, würde man nach der Berend'schen Vorschrift das Gemisch der Jodkohlenstoffe herstellen und dieses in der eben angeführten Weise in Toluollösung mit Jod sättigen.

Es gelang auch durch directe Einwirkung von Jod auf Calciumcarbid bei höherer Temperatur Tetrajodäthylen zu erhalten. Je 10 g beider Substanzen wurden in Bombenröhren sechs Stunden lang auf 170—200° erhitzt. Nach dem Oeffnen wurde das überschüssige Calciumcarbid durch Wasser zerlegt und das Jod mit Natronlauge gebunden; dann wurde filtrirt, und der Filtrerrückstand mehrfach mit Toluol ausgekocht. Nach dem Einengen der Lösung krystallisirten etwa 4 g Tetrajodäthylen aus.

Als Darstellungsmethode ist dies Verfahren weniger zu empfehlen, da im günstigsten Fall kaum die Hälfte des Jods an Kohlenstoff gebunden wird, ausserdem die Röhren, trotzdem in ihnen kein starker Druck herrscht, leicht springen.

Um festzustellen, ob der von Homolka und Stolz gefundene Körper vom Schmelzpunkt 165° wirklich Tetrajodäthylen war, wurden ihre Versuche wiederholt. Es gelang durch mehrstündiges Kochen einer Jod-Jodkaliumlösung mit 50 g Acetylenkupfer ein wenig einer gelben Substanz vom Schmelzpunkt 165—170° zu gewinnen, die eine dunklere Farbe, als der reine Körper besass. Durch schwaches Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure und durch Umkrystallisiren wurde die Farbe hell, und der Schmelzpunkt stieg auf 187°. Durch diese Behandlungsweise waren kleine Beimengungen, die den Schmelzpunkt um 20° herabgedrückt hatten, entfernt. Ein krystallographisch-optischer Vergleich mit reinem Tetrajodäthylen und eine Analyse bestätigten die Identität beider Präparate.

Ueberführung von Dijodacetylen in Tetrajodäthylen.

v. Baeyer¹⁾ machte 1885 die Beobachtung, dass Dijodacetylen beim Erwärmen auf dem Wasserbade sich in sehr kurzer Zeit zu einem neuen Körper vom Schmelzpunkt 184° umlagert, den er — er hatte wohl nur sehr geringe Mengen davon in Händen — für Hexajod-

¹⁾ A. v. Baeyer, diese Berichte 18, 2275 (1885).]

benzol hielt, ohne eine nähere Untersuchung davon auszuführen. Es hat sich nun gezeigt, dass bei diesen Versuchsbedingungen eine solche Reaction nicht vor sich geht. Reines Dijodacetylen sublimirt ohne jeden Rückstand. Dass v. Baeyer einen hochschmelzenden Körper als Rückstand bekam, erklärt sich daraus, dass sein Präparat von vorn herein Tetrajodäthylen enthielt, welches zurückblieb, während sich das beigemengte Dijodacetylen verflüchtigte.

Die erste wirklich gelungene Ueberführung von Dijodacetylen in Tetrajodäthylen rührt von Maguene und Taine¹⁾ her, die äquivalente Mengen von Dijodacetylen und Jod in Schwefelkohlenstofflösung unter Luftabschluss vereinigten, wobei nach einigen Tagen die Addition vollendet war. Bequemer und ohne Jodüberschuss führt man diese Reaction, wie oben angegeben, in siedender Toluollösung aus, wobei die Vereinigung momentan vor sich geht.

Aber auch in anderer Weise kann Dijodacetylen ohne Jodzufuhr von aussen in Tetrajodäthylen übergehen. Diesbezügliche Versuche sind von V. Meyer und Pemsel²⁾ angestellt worden. Sie erhitzten Dijodacetylen in ätherischer oder Ligroin-Lösung oder mit Wasser im Rohr auf 100°, wobei sich in der That unter Zersetzung eines Theiles und damit verbundener Kohlenstoffabspaltung aus dem Rest Tetrajodäthylen bildete.

Auch durch starke Belichtung kann die gleiche Reaction eingeleitet werden. Eine Probe reines Dijodacetylen wurde trocken in ein Reagenzglas eingeschmolzen und während sechs Tagen hellsten Sonnenscheines vom Morgen bis zum Abend dem Licht exponirt. Nach dieser Zeit hatte sich an der inneren Glaswand eine dünne schwarzbraune Schicht gebildet, die von kohligen Zersetzungsproducten herrührte. Die Hauptmenge des Dijodacetylens war unverändert; ein geringer Theil aber war in Tetrajodäthylen übergegangen.

Fast quantitativ kann diese Ueberführung aber in Lösung bewerkstelligt werden. 5 g Dijodacetylen wurden in 30 g Alkohol gelöst und in die Lösung 50 g concentrirte Schwefelsäure langsam eingetrofft; die Mischung blieb klar. Nach 24 Stunden wurde durch Eingiessen in Wasser ausgefällt und die gelbe Fällung umkrystallisirt. Man erhielt 4 g reines Tetrajodäthylen. Wahrscheinlich wirkt bei dieser merkwürdigen Reaction die Schwefelsäure als Oxydationsmittel; auf jeden Fall scheidet sich hierbei kein fester Kohlenstoff, auch keine feste, stark kohlenstoffhaltige Verbindung aus, wie es V. Meyer und Pemsel bei ihren Versuchen gefunden hatten.

¹⁾ Maguene und Taine: Zeitschr. d. österr. Apoth.-Vereins **31**, 810 (1893).

²⁾ V. Meyer und W. Pemsel, diese Berichte **29**, 1411 (1896).

Dijodäthylen.

Bei der beschriebenen Darstellungsmethode der beiden Jodkohlenstoffe mittels Calciumcarbid und Wasser war in erster Linie die Entstehung von Dijodäthylen zu erwarten; das sich aus dem Carbid und Wasser entwickelnde Acetylen sollte unter Bildung des genannten Körpers Jod addiren. Diese Substanz ist von Sabanejeff¹⁾ durch längeres Einleiten von Acetylen auf alkohol-feuchtes Jod erhalten worden. Sie stellt ein weisses Krystallgemenge undeutlich ausgebildeter, ganz verfilzter, an Serpentinastbest erinnernder Nadeln dar, die, soweit man sehen kann, gerade Auslöschung zeigen; scharfe Krystallbegrenzung war nicht zu beobachten. Sehr bezeichnend ist die fadenförmige Krümmung und Biegsamkeit der einzelnen Stengel. Doppelbrechung ist schwach [D]. Die Substanz besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch. Der Schmelzpunkt liegt bei 73°. Mit Alkoholdämpfen ist sie leicht flüchtig.

Zum Vergleich wurde dieses Dijodäthylen, das jetzt mit Hülfe von Calciumcarbid als Acetylenentwickeler leicht zu gewinnen ist, dargestellt. Am bequemsten verfährt man so, dass man in einen grossen, unten möglichst weiten Erlenmeyer-Kolben 100 g fein zerriebenes Jod mit 200 g absolutem Alkohol übergiesst. Durch den den Kolben gasdicht verschliessenden Kork geht bis über die Oberfläche des Alkohols ein Glasrohr, das mit einem H. Bardeleben'schen oder einem ähnlichen Gasentwicklungsapparat, welcher nach Bedarf Gas liefert, verbunden ist. Der Kork wird auf den Kolben erst aufgesetzt, wenn der Kolben vollkommen mit Acetylgas gefüllt ist. Langsam absorbirt die Jodlösung das Acetylen, und nach drei bis vier Tagen ist die Einwirkung zu Ende. Man giesst den Kolbeninhalt, in dem grössere Mengen weisser Nadeln sich ausgeschieden haben, in Wasser, entfernt den letzten Rest Jod mit Natronlauge, filtrirt und krystallisirt die feste Masse, die sich ausgeschieden hat, aus Alkohol um. Die Ausbeute beträgt etwa 85 g. Bei der Herstellung des Acetylens empfiehlt es sich nicht, einen Kipp'schen Gasentwicklungsapparat zu verwenden, weil dieser durch die Reactionswärme leicht zum Springen gebracht wird; diese Gefahr ist bei der empfohlenen Vorrichtung nicht vorhanden, weil bei ihr die Masse durch das sie umgebende Wasser gekühlt wird.

Dass das Dijodäthylen zwei Wasserstoffatome enthält, wird leicht durch seine Ueberführung in das symmetrische Tetrachloräthan, resp. Tetrabromäthan gezeigt.

Ersteres erhält man durch Ueberleiten von Chlor über festes Dijodäthylen, das dabei zusammensinkt und schmilzt; das Reactionsproduct wurde mit Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Aether

¹⁾ A. Sabanejeff, Annal. d. Chem. 178, 118 (1875).

aufgenommen und getrocknet. Es siedet unter 757 mm Druck bei 148°.

Tetrabromäthan erhält man aus Dijodäthylen durch Uebergiessen mit Brom, wobei sich die Mischung stark erwärmt. Da der Versuch nur mit einer geringen Substanzprobe angestellt war, wurde der Siedepunkt des Präparates nach der trefflichen Siwoloboff'schen ¹⁾ Methode ausgeführt; Tetrabromäthan zersetzt sich aber beim Sieden unter Atmosphärendruck; deshalb wurde die Siwoloboff'sche Methode für Verwendung bei geringerem Druck dadurch umgeändert, dass das Substanzgläschen mit einer Saugpumpe und Manometer verbunden wurde. So gelang es leicht, den Siedepunkt der wenigen Tropfen Substanz mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen. Es wurde gefunden 144° unter 41 mm Druck, während Anschütz²⁾ 139° angiebt.

Es zeigte sich nun, dass von diesem wohl charakterisirten Dijodäthylen bei der Jod-Calciumcarbid-Reaction keine Spur entsteht, sondern nur die genannten Producte: Dijodacetylen und Tetrajodäthylen.

Chlorirung der beiden Jodkohlenstoffe.

Wird Dijodacetylen oder Tetrajodäthylen mit Chlor behandelt, so wird nicht nur Chlor addirt, sondern auch das Jod dadurch ersetzt, sodass man aus beiden Körpern dasselbe Hexachloräthan erhält. Zu diesem Zweck leitet man einen Strom trocknen Chlors über die festen Substanzen oder durch ihre Lösung in Chloroform. Nach Entfernung des überschüssigen Halogens mit Natronlauge und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man weisse Nadeln, die im zugeschmolzenen Röhrchen bei 186.5° schmelzen.

Analyse: Ber. für C₂Cl₆.

	Procente: Cl	89.9.
Gef.	»	» 89.9, 90.0.

Bromirung der beiden Jodkohlenstoffe.

Dijodacetylen wird durch mehrtägiges Stehen neben Brom unter einer Glasglocke in Hexabromäthan übergeführt. Tetrajodäthylen ist widerstandsfähiger: es löst sich in reinem Brom auf und scheidet sich unersetzt daraus wieder ab. Um eine Bromirung zu ermöglichen, musste die Substanz mit Brom auf einem Wasserbad abgeraucht werden. Durch Auswaschen mit Natronlauge und Wasser wurde das Reactionsproduct gereinigt und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt.

¹⁾ A. Siwoloboff, diese Berichte 19, 795 (1886).

²⁾ R. Anschütz, diese Berichte 12, 2075 (1879).

Dabei erhält man farblose, wohl ausgebildete Krystalle, die dem rhombischen System angehören, mit den Formen $\infty \bar{P} \infty$, ∞P , $\check{P} \infty$. Die Verticalaxe ist spitze Bisectrix, Doppelbrechung schwach. [D].

Die Krystalle schmolzen bei 210—215° unter Bromabspaltung.
Analyse: Ber. für C_2Br_6 .

Procente: Br 95.2.

Gef. » » 95.3.

Es wurde der Versuch gemacht, aus Dijodacetylen durch gelinde Bromirung Additionsproducte herzustellen, wie Berend¹⁾ deren beschrieben hat. In der That wurden Brom- und Jod-haltige Producte, die als hübsche weisse Blättchen krystallisirten, erhalten; sie erwiesen sich jedoch als Gemische. Es gelang nicht, durch fractionirte Krystallisation reine Körper daraus zu isoliren.

Nitrotrijodäthylen, $CJ_2 : CJNO_2$.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Lösung von Dijodacetylen hat Berend, wie er an der angegebenen Stelle beschreibt, einen Körper von der Formel $\begin{matrix} C_2HNO_2 \\ C_2HJ \end{matrix} + J_2$

erhalten. Dieser Körper erwies sich als ausserordentlich zersetzlich, sodass er binnen einer Woche allen Stickstoff verlor.

Da Berend kein reines Ausgangsmaterial unter Händen gehabt hat, so schien es nicht uninteressant, seinen Versuch zu wiederholen, und in der That ergaben sich dabei erheblich abweichende Resultate, auch gelang es, die Constitution des Körpers klarzustellen.

Zur Darstellung wurde durch eine ätherische Lösung von Dijodacetylen während 5 Stunden ein nicht zu heftiger Strom salpetriger Säure, die aus Salpetersäure und Arsen trioxyd gewonnen wurde, geleitet, wobei der verdampfte Aether von Zeit zu Zeit ersetzt wurde. Bald nach Beginn des Einleitens färbte sich die Lösung durch ausgeschiedenes Jod dunkel und erwärmte sich schwach. Nach Beendigung wurde der Aether auf dem Wasserbad verdunstet; es blieben hellbraune Krystalle, zwischen denen deutlich dunkle Jodkrystalle zu erkennen waren. Das Jod wurde durch Waschen mit schwefliger Säure entfernt und das Präparat aus Chloroform, dem etwas Ligoïn zugesetzt wurde, krystallisirt; in Ligoïn ist der Körper schwer löslich. Zur völligen Reinigung wurde der Körper wieder gelöst, mit Thierkohle gekocht und nochmals auskrystallisirt. So entstanden citronengelbe seidenglänzende Nadeln mit rhombischem Querschnitt. Stets wurde gerade Auslöschung beobachtet. Wahrscheinlich gehören die Krystalle dem rhombischen System an [D].

Der Schmelzpunkt liegt bei 107°.

¹⁾ M. Berend, Ann. d. Chem. Pharm. 135, 260 (1865).

Analyse: Ber. für $C_2J_3NO_2$.

Procente: C 5.3, J 84.5, N 3.1.

Gef. » » 5.0, 5.1, » 84.8, 84.6, » 3.3, 3.2.

Das Molekulargewicht wurde aus der Siedepunktserhöhung einer ätherischen Lösung abgeleitet.

Ber. für $C_2J_3NO_2$ 451.

Gef. 456, 392, 398, 409.

Demnach liegt ein Mononitrotrijodäthylen vor.

Dieser Körper erwies sich als recht widerstandsfähig. Mit alkoholischem Kali oder alkoholischer Schwefelsäure erwärmt löst er sich auf und wird aus der Lösung durch Wasser unzersetzt wieder abgeschieden. Eine Abnahme des Stickstoffgehalts konnte selbst nach Monaten nicht bemerkt werden.

Bei seiner Bildung ist eine Molekel Dijodacetylen zerfallen und hat ein Atom Jod zum Aufbau der neuen Substanz geliefert; ausserdem hat sich Stickstoffdioxyd angelagert. Auf Grund dieser Ueberlegung wurde versucht, die Ausbeute dadurch zu erhöhen, dass während des Einleitens von salpetriger Säure ätherische Jodlösung zur Lösung gesetzt wurde. Der Erfolg war der gewünschte; aus 5 g Dijodacetylen wurden unter Zugabe von 2.5 g Jod 4.5 g des Nitrokörpers erhalten.

Für die krystallographisch-optische Untersuchung der gewonnenen Körper bin ich Herrn Prof. Deecke zu grossem Dank verpflichtet.

Greifswald, Universitätslaboratorium.

218. O. Bleier: Ueber gasanalytische Apparate.

[V. Abhandlung ¹⁾.]

(Eingegangen am 11. Mai.)

Um jeden Fehler durch Einschluss von Luftblasen bei Verbindung mit den in diesen Berichten 29, 1762 beschriebenen Gaspipetten zu vermeiden, habe ich bei der in diesen Berichten 28, 2423, Fig. 1 abgebildeten Gasbürette den Quetschhahn *a* durch einen Zweigweghahn ersetzt, dessen einfache Winkelbohrung bei entsprechender Stellung die Verbindung einer horizontal an den Hahnmantel angeschmolzenen Capillare mit dem Inneren der Bürette und mit einem oberhalb derselben befindlichen kleinen Becheraufsatz herstellt. Die Gaspipette wird entweder direct oder durch Vermittelung einer geraden Verbindungscapillare mit der horizontalen Capillare des Zweigweghahnes verbunden, und die Absorptionsflüssigkeit bis in den Hahnschlüssel hinein-

¹⁾ Vergl. diese Berichte 28, 2423; 29, 260, 1761; 30, 697.