

Der Körper bildet feine Nadelchen, schmilzt bei 203° und ist schwer löslich in Petroläther und Benzol, mässig in Toluol und Chloroform, leicht in Aethyl- und Methyl-Alkohol, sowie Eisessig.

0.1065 g Sbst.: 0.0544 g AgCl.

$C_{16}H_{17}O_2Cl$. Ber. Cl 12.8. Gef. Cl 12.6.

Das Verhalten der Verbindung gegen Oxydationsmittel, von denen sie, wie erwähnt, wesentlich schwerer angegriffen wird als das Stammphenol, muss noch genauer untersucht werden.

Greifswald, Chemisches Institut.

45. Ernst Erdmann und Hugo Erdmann: Tetrajodäthylen und Dijodäthylen.

(Eingegangen am 5. Januar 1905.)

In einer Veröffentlichung von Heinrich Biltz und Ernst Küppers über die Darstellung des Dijodacetylen wird ausgeführt, da Dijodacetylen in siedender Toluollösung «zwei Atome Jod aufnehme und in das »als geruchloses Antisepticum wichtige« Tetrajodäthylen (Dijodoform) übergehe, so sei auch für dieses eine sehr bequeme Darstellungsmethode geschaffen¹⁾.

Wir möchten hierzu bemerken, dass die von L. Maquenne²⁾ angegebene Darstellungsweise von Tetrajodäthylen in etwas modificirter Form sich sehr wohl zur Darstellung grösserer Mengen dieser Substanz eignet und uns bequemer erscheint als die von Biltz und Küppers vorgeschlagene Zerlegung des Darstellungsverfahrens in zwei verschiedene Operationen, zumal das zu isolirende Zwischenproduct, das Dijodacetylen, explosionsartiger Zersetzung fähig ist³⁾.

Wir verfahren so, dass 600 g Jod und 160 g gepulvertes, hochprocentiges Calciumcarbid in einen mit Rührwerk versehenen Porzellanopf gegeben und mit 200 ccm Benzol angerührt werden. In den Topf wird Kohlendioxyd eingeleitet, durch einen Hahnrichter werden dann 400 ccm Wasser im Laufe von 3 Stunden eingetropt, sodass die Temperatur nicht über 45° steigt. Wird der Brei sehr steif, so fügt man zeitweise etwas Benzol (im Ganzen noch 175 ccm) hinzu.

In Ermangelung eines passenden Rührwerkes kann die Operation auch in einer grossen Reibschale vorgenommen werden, man wird dann aber durch sublimirende Joddämpfe belästigt.

¹⁾ Diese Berichte 37, 4415 [1904].

²⁾ Bull. Soc. chim. [3] 7, 777; 9, 643 [1893]; Chem. Centralblatt 1893, I, 149; II, 713.

³⁾ Diese Berichte 30, 1203 [1897]; 18, 2275 [1885].

Das Reactionsproduct, welches ausser Perjodäthylen etwas Dijodäthylen, CHJ:CHJ , enthält, wird mit Wasserdampf behandelt. Zuerst geht jodhaltiges Benzol über, dann in Form weisser Krystalle vom Schmp. $72-73^\circ$ das mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Dijodäthylen¹⁾. Der Inhalt des Porzellantopfes wird abfiltrirt, mit kalter Salzsäure behandelt, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und schliesslich aus Benzol krystallisirt. Die Ausbeute eines derartigen Versuches betrug 147.5 g reines, krystallisirtes Perjodäthylen neben 30 g reinem Dijodäthylen und 12 g weniger reinem, in der Mutterlauge enthaltenem Perjodäthylen. Das an Calcium gebundene Jod bildet freilich einen hohen Procentsatz des angewandten Jods, kann aber leicht wiedergewonnen werden.

Da es nahe lag, das Tetrajodäthylen, welches geruchlos ist und eine für die medicinische Verwendung als Streupulver günstige physikalische Beschaffenheit besitzt, auf seine Verwendbarkeit als Jodoformersatz zu prüfen, so haben wir nach dem beschriebenen Verfahren bereits vor fast 10 Jahren, im Frühjahr 1895, ungefähr 750 g des reinen Tetrajodäthylens dargestellt und dieses Präparat der Universitätsklinik für innere Medicin in Halle a/S. zur Prüfung übergeben. Diese Prüfung fiel nicht günstig aus, da das Perjodäthylen im Gegensatz zu Jodoform local reizende Eigenschaften besitzt und, auf Wundflächen gebracht, Entzündungen der umliegenden Gewebe verursachen kann. Der Grund ist vielleicht in einer Zersetzung des Perjodäthylens in Jod und das sehr reactionsfähige und giftige »Dijodacetyliden« C_2J_2 zu suchen, eine Dissociation, die nach Nef²⁾ im Lichte schnell vor sich geht. Bei langjähriger Aufbewahrung in einem dunkeln Schrank ist eine solche Zersetzung unseres krystallisirten Perjodäthylens übrigens nicht eingetreten, denn es ist geruchlos und äusserlich unverändert geblieben.

Jedenfalls mahnen die bei der Wundbehandlung erhaltenen praktischen Ergebnisse zur Vorsicht und bestätigen nicht die günstige Meinung von Biltz, dass das Tetrajodäthylen das Jodoform vollkommen zu ersetzen vermöge³⁾. Wir sind erst jetzt auf diesen Ausspruch aufmerksam geworden, sonst würden wir unsere gegentheiligen Erfahrungen früher bekannt gegeben haben.

Die oben gemachte Angabe, dass als Nebenproduct der Perjodäthylendarstellung unter den von uns gewählten Bedingungen Dijodäthylen und nicht Dijodacetylen, CJ:CJ , entsteht, schien uns nach Kenntnissnahme der kürzlichen Veröffentlichung von Biltz noch eines besonderen, jeden Zweifel ausschliessenden Beweises bedürftig. Denn

¹⁾ Sabanejeff, Ann. d. Chem. 178, 118 [1875]: Berthelot, das. 132, 122 [1864].

²⁾ Ann. d. Chem. 298, 341 [1897]. ³⁾ Diese Berichte 30, 1202 [1897].

L. Maquenne¹⁾ hat angegeben, dass bei der Darstellung von Tetra-
jodäthylen aus Baryumcarbid als Nebenproduct Dijodacetylen ent-
stünde, und ebenso stellt Biltz ausdrücklich fest, dass bei seiner
Modification des Verfahrens von Maquenne sich neben Tetra-
jodäthylen nur Dijodacetylen²⁾ bilde, kein Dijodäthylen.

Dass bei unserer Art der Darstellung thatsächlich Dijodäthylen
als Nebenproduct auftritt, wurde in folgender Weise festgestellt: 200 g
des vor 10 Jahren durch Abtreiben mit Wasserdampf isolirten Neben-
productes unserer Perjodäthylendarstellung wurden durch viermaliges
Auskochen mit je 250 ccm Benzol fractionirt umkrystallisirt. In
allen Fällen krystallisirten feine, zu Büscheln vereinigte oder asbest-
artig verfilzte Nadeln aus, welche bei 72—73° und nur bei der letzten
Krystallausscheidung um 1° niedriger schmolzen.

Das umkrystallisirte Präparat verflüssigte sich beim Ueberleiten
eines kräftigen Chlorstromes unter Erwärmung und Entweichen von
Chlorjod. Das entstandene, durch Waschen mit Natronlauge und
Wasser gereinigte, getrocknete Oel siedete bei 146—147°. Hierdurch
und durch die Analyse wurde das Oel mit Tetrachloräthan
identificirt³⁾.

I. 0.1982 g Sbst.: 0.6720 g AgCl. — II. 0.2203 g Sbst.: 0.7475 g AgCl.

$C_2H_2Cl_4$. Ber. Cl 84.5. Gef. Cl I. 83.8; II. 83.9.

Wir stimmen mit Biltz darin überein, dass das Dijodäthylen kein
Zwischenproduct der Bildung von Tetra-
jodäthylen ist; vielmehr
ist es ein Nebenproduct. Denn wir konnten es durch Behandlung
mit Natriumhypo-
jodit und Jodlösung nur spurenweise in Tetra-
jodäthylen überführen. Wieviel von diesem Nebenproduct entsteht, ist
abhängig von der Art des Operirens. Bei sehr allmählicher Zuführung
von Wasserdampf wird das Dijodäthylen sogar zum Hauptproduct
der Reaction. Bringt man eine innige Mischung von 10 g gepulvertem
Calciumcarbid und 30 g Jod in einer flachen Schale unter eine
Exsiccatorglocke und lässt hier in einer Atmosphäre von Kohlend-
oxyd einige Tage lang über Wasser stehen, so sublimiren lange, weisse
Krystallnadeln vom Schmp. 72.5°, und die nähere Untersuchung er-
giebt dann, dass in reichlicher Menge Dijodäthylen neben wenig Per-

¹⁾ Bull. Soc. chim. [3] 9, 643 [1893]. Der Ausdruck »une certaine quan-
tité d'acétylène dijodé, déjà décrit par M. Baeyer« kann sich nur auf die
Verbindung CJ:CJ beziehen (cf. Baeyer, diese Berichte 18, 2275 [1885]).

²⁾ Diese Berichte 30, 1202 [1897]; 37, 4413 [1904].

³⁾ Die Ueberführung in Tetrachloräthan und die Analysen verdanken wir
Hrn. F. Bedford.

jodäthylen entstanden ist. Unter diesen Umständen wirkt eben zunächst das Wasser auf das Carbid, und dann addirt das gebildete Acetylen 2 Atome Jod.

Halle a/S., Berlin, December 1904.

46. Hugo Bauer: Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Phtalsäureanhydrid.

(Eingegangen am 6. Januar 1905.)

Vor ungefähr Jahresfrist beschrieb ich in einer kurzen Notiz »Ueber die Herstellung von Dialkylphtaliden«¹⁾ die Einwirkung von Magnesiumjod-Methyl resp. -Aethyl auf Phtalsäureanhydrid und bemerkte zugleich, dass ich mit der Einwirkung anderer Organomagnesiumverbindungen auf dieses Anhydrid zur Zeit beschäftigt sei. In Folge anderer Arbeiten musste ich diese Untersuchungen vorübergehend unterbrechen, eine Mittheilung in den »Chemical News« von Samuel Shooowder Pickles und Charles Weitzmann²⁾ veranlasst mich jedoch, meine seitherigen Resultate schon jetzt mitzuthemen. Ich habe bei meinen Untersuchungen stets auf 1 Mol. Phtalsäureanhydrid 2 Mol. der Organomagnesiumverbindung einwirken lassen, während die oben erwähnten Autoren bei ihren Versuchen mit gleichen Molekülen arbeiteten. Da dieselben aber noch weitere Untersuchungen in Aussicht stellen, so möchte ich mir die Bearbeitung der mit Hülfe der Grignard'schen Reaction so leicht zugänglichen alkylirten und arylirten Phtalide reservirt halten.

Meine Arbeiten erstreckten sich auf die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid, Benzylmagnesiumchlorid. *p*-Tolylmagnesiumbromid und *p*-Methoxyphenylmagnesiumbromid auf Phtalsäureanhydrid.

Bei Anwendung von Phenylmagnesiumbromid entsteht in einer Ausbeute von ca. 70—75 pCt. Phtalophenon, $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}:(C_6H_5)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \text{CO} \end{array}$

vom Schmp. 115°. Die Reaction verläuft allem Anschein nach jedoch nicht völlig glatt, da ich mitunter neben dem Phtalophenon, allerdings in geringer Menge, noch einen Körper vom Schmp. 146° erhalten habe, welcher höchstwahrscheinlich mit dem von Zincke³⁾ hergestellten

¹⁾ Diese Berichte 37, 735 [1904].

²⁾ Chemical News 90, 2349, 276.

³⁾ Diese Berichte 9, 32 [1876].