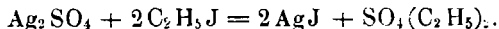


411. R. F. Weinland und Karl Schmid: Ueber eine einfache Bildungs- und Darstellungs-Weise von Halogenalkylen¹⁾.

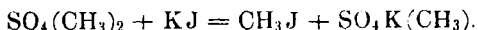
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 26. Juni 1905.)

Bekanntlich entstehen neutrale Ester der Schwefelsäure bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf Silbersulfat²⁾ im Einschlußrohr, z. B.:



Die umgekehrte Reaction, die Bildung von Halogenalkylen bei der Einwirkung von Dialkylsulfaten auf Metallhalogenide ist bis jetzt nicht ausgeführt worden. Wir fanden, dass sie beim Zusammenbringen von Dimethyl- und Diäthyl-Sulfat mit Metallhalogeniden in wässriger Lösung leicht stattfindet; hierbei tritt eine der beiden Alkylgruppen in Reaction, z. B.:



Das Alkyl der alkylschwefelsauren Salze reagirt in wässriger Lösung nicht mit Metallhalogeniden. Erhitzt man jedoch das trockne Gemenge von z. B. Kaliummethylsulfat mit Alkalihalogeniden, so findet die Reaction statt, indessen lässt sich so nur Chlormethyl darstellen. Bei den Bromiden entsteht zwar noch Brommethyl, aber es treten noch andere Reactionsproducte auf, bei den Jodiden findet beim Erhitzen sogleich reichliche Entwicklung von Joddämpfen statt.

Beim Erhitzen der trocknen Kaliumhalogenide mit Dimethylsulfat findet beim Chlorkalium und Bromkalium die Bildung der Methylhalogenide statt, aber es treten noch anderweitige Reactionsproducte auf, beim Jodkalium spaltet sich sofort Jod ab.

Die Darstellung der Halogenalkyle mit den genannten Dialkylsulfaten ist sehr einfach, man erhält sie direct rein und in nahezu quantitativer Ausbeute. Will man z. B. Jodmethyl darstellen, so löst man Jodkalium in dem gleichen Gewicht Wasser und lässt unter schwachem Erwärmen die berechnete Menge Dimethylsulfat zufließen: Das Jodmethyl destillirt sogleich rein ab. Wir erhielten bei einem Versuch aus 100 g Jodkalium, 100 g Wasser und 80.0 g Dimethylsulfat 79.0 g Jodmethyl vom Sdp. 43°; berechnet: 85.0 g.

Ebenso lassen sich die anderen Methylhalogenide darstellen, sowie die Aethylverbindungen; bei den letzteren verläuft die Reaction etwas langsamer.

¹⁾ Zum Patent angemeldet am 16. Februar 1905.

²⁾ Stempnewsky, diese Berichte 11, 514 [1878]; Claesson, Journ. für prakt. Chem. [2] 19, 258 [1879].