

cül enthalten. Eine ganze Anzahl dieser Verbindungen ist bekannt, allein keine beansprucht eine besondere Bedeutung.

5. Diacetylene C_nH_{2n-6} .

Diacetylen $HC\equiv C-C\equiv CH$ entsteht aus Diacetylendicarbonsäure (s. d.) und ist ein Gas, das ähnlich wie Acetylen eine Silberverbindung bildet. Mit dem Benzol isomer sind die beiden Kohlenwasserstoffe Dipropargyl und Dimethyldiacetylen.

Dipropargyl $CH\equiv C.CH_2.CH_2.C\equiv CH$, aus Diallyltetrabromid mit Kalilösung dargestellt, bildet eine durchdringend riechende, bei 85° siedende Flüssigkeit, von der sich wie vom Acetylen eine Silber- und eine Kupferverbindung ableitet. Beim Stehen verharzt es.

Dimethyldiacetylen $CH_3.C\equiv C.C\equiv C.CH_3$, aus Allylenkupfer erhalten, schmilzt bei 64° und siedet bei 130° (B. 20, R. 564).

II. Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Wenn in den Kohlenwasserstoffen Wasserstoffatome durch Halogene vertreten werden, so entstehen die sog. Halogensubstitutionsproducte.

Bei der Besprechung der Bildungsweisen und Umwandlungsreactionen der gesättigten und ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe sind uns die Halogenderivate derselben auf Schritt und Tritt begegnet. Wir haben auch diejenigen Bildungsweisen dieser Halogenderivate bereits kennen gelernt, die von den Kohlenwasserstoffen ausgehen; es sind die folgenden:

1. Bildung durch directe Substitution aus Grenzkohlenwasserstoffen. Bei dem Methan (S. 75) und dem Aethan (S. 76) wurde hervorgehoben, dass diese sonst so beständigen Körper durch Chlor angegriffen werden. Für jedes Wasserstoffatom, das durch Chlor ersetzt wird, bildet sich gleichzeitig ein Molecül Chlorwasserstoff, bis sämtlicher Wasserstoff substituiert ist. Aus Methan CH_4 wird Tetra- oder Perchlormethan CCl_4 , aus Aethan C_2H_6 wird Hexa- oder Perchloraethan C_2Cl_6 .

Die Einwirkung von freiem Chlor auf die Paraffine wird wie die Einwirkung von Chlor auf Wasserstoff erleichtert durch Sonnenlicht (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 51), ferner durch sog. Chlorüberträger, wie einer kleinen Menge Jod, dessen Wirkung auf der Bildung und Zersetzung von JCl_3 (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 69) beruht, oder von $SbCl_5$ (Anorg. Ch. 7. Aufl. S. 161), das beim Erhitzen in $SbCl_3$ und Cl_2 zerfällt. Bei sehr energischer Chlorirung tritt Spaltung der Kohlenstoffketten ein (B. 8, 1296; 10, 801). Als Endproducte der Chlorirung entstehen CCl_4 und Hexa- oder Perchlorbenzol C_6Cl_6 , während sich intermediär Perchloraethan C_2Cl_6 und Perchlormesol C_4Cl_6 bilden (B. 24, 1011).

Brom wirkt ebenfalls unmittelbar substituierend, besonders in der Wärme, oder im Sonnenlicht, oder mit $AlBr_3$ als Ueberträger.

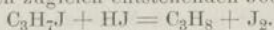
Ein vortrefflicher Ueberträger von Cl, Br und J ist Eisen, dessen

Wirkung
beruht (B.
so geht j
welches
zählt (B.
Jod
ten Jodpro
werden:
Lä
welche H
silberoxyd

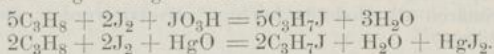
Ma
Mono- od
lation od
2.
Olefine (G
sonders
essig gel
3.
die freien
genomm
Zw
gehen se
phatische
4.
Chlor, Br
Chlor-, E
5.
rürbromi
Ei
den einz
U
substitu
sten, sie
Die wass
säumter
D
essig, Na
durch al
Kohlenw
Man nen

Wirkung auf der Bildung und Zersetzung von Ferrihalogenverbindungen beruht (A. 225, 196; 231, 158). Wendet man Eisen als Bromüberträger an, so geht jeder normale Grenzkohlenwasserstoff in dasjenige Bromid über, welches ebenso viel Bromatome enthält, als er selbst Kohlenstoffatome zählt (B. 26, 2436), indem an jedes Kohlenstoffatom ein Bromatom tritt.

Jod wirkt gewöhnlich nicht substituierend, da die eventuell gebildeten Jodproducte durch zugleich entstehenden Jodwasserstoff wieder reducirt werden:



Lässt man aber Jod bei Gegenwart solcher Substanzen einwirken, welche HJ zu binden oder zu zersetzen vermögen, wie Jodsäure und Quecksilberoxyd, so erfolgt häufig Substitution:



Man erhält bei der directen Substitution meist ein Gemenge von Mono- oder Poly-Substitutionsproducten, welche durch fractionirte Destillation oder Krystallisation zu trennen sind.

2. Die ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe, die Olefine (S. 88) und Acetylene (S. 92) addiren Chlor-, Brom- und besonders leicht Jodwasserstoff. Die Wasserstoffsäure kann man in Eisessig gelöst (B. 11, 1221) anwenden oder in conc. wässriger Lösung.

3. Noch leichter als die Halogenwasserstoffsäuren werden die freien Halogene von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen aufgenommen (S. 88).

Zwei weitere Reactionen, deren Vorhandensein im Vorübergehen schon angedeutet wurde, führen von sauerstoffhaltigen aliphatischen Abkömmlingen zu Halogensubstitutionsproducten:

4. Ersatz der Hydroxylgruppen der Alkohole durch Fluor, Chlor, Brom, Jod mittelst der Halogenwasserstoffsäuren oder mittelst Chlor-, Brom- und Jodphosphor-Verbindungen (S. 97).

5. Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphorchlorürbromid oder Phosphorpentabromid auf Aldehyde und Ketone.

Eingehender werden wir diese letzteren Bildungsweisen bei den einzelnen Gruppen der Halogensubstitutionsproducte behandeln.

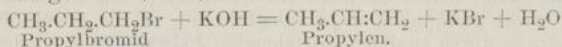
Umwandlungen der Halogenverbindungen. Von den Halogensubstitutionsproducten sind die Jodverbindungen am unbeständigsten, sie röthen sich leicht im Licht unter Ausscheidung von Jod. Die wasserstoffreichen Chloride und Bromide brennen mit grün gesäumter Flamme (S. 9).

Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure oder Eisessig, Natriumamalgam und Wasser) können alle Halogenderivate durch allmählichen Ersatz der Halogenatome in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe übergeführt werden (S. 75):



Man nennt diesen Vorgang eine Rückwärtssubstitution.

Bei der Einwirkung von Aetznatron oder Aetzkali in alkoholischer Lösung werden die wasserstoffhaltigen Halogenderivate unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in ungesättigte Verbindungen übergeführt (S. 86):



Diese Abspaltung findet bei den Monohalogenverbindungen stets in der Weise statt, dass das Halogen den Wasserstoff des am wenigsten hydrogenisirten benachbarten Kohlenstoffatoms nach sich zieht (S. 88). Eine solche Abspaltung tritt zuweilen auch beim Erhitzen ein, und scheint es, dass die primären Alkylhaloide leichter zersetzt werden, als die secundären und tertiären.

A. Halogenparaffine.

1. Monohalogenparaffine, Alkylhaloide $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$.

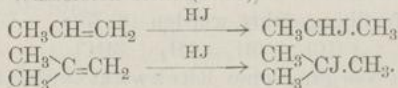
Entsprechend ihrer Bildung aus den Alkoholen durch Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren, werden die Alkylhaloide auch als Haloidester bezeichnet, da sie den Estern, welche durch Zusammenwirkung der Alkohole mit Sauerstoffsäuren entstehen, völlig entsprechen.

Die Auffassung der Halogenverbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$ als halogen-substituirte Paraffine wird durch die Namen Monochlormethan, Monochloraethan u. s. w. zum Ausdruck gebracht, während die Namen Methylchlorid, Aethylchlorid u. s. w., die man für die Monohalogen-Substitutionsproducte von Methan und Aethan bevorzugt, diese Substanzen als Halogenwasserstoffsäureester der Alkohole, also als den Metallhalogeniden entsprechende Verbindungen charakterisiren.

Bildungsweisen der Halogenalkyle. 1. *Aus Paraffinen durch Substitution.* Die Bedingungen, unter denen die Wasserstoffatome der Paraffine unmittelbar durch Halogenatome substituirt werden, sind bereits bei den allgemeinen Bildungsweisen der Halogensubstitutionsproducte abgehandelt worden. Zur Darstellungsmethode der Halogenalkyle ist die Substitutionsreaction nicht geeignet, da stets Gemische von Verbindungen und bei den höheren Gliedern der Reihe Isomere entstehen, indem das Chlor sowohl an Stelle von Wasserstoffatomen tritt, die an endständige als die an mittelständige Kohlenstoffatome gebunden sind. Aus norm-Pentan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ entstehen: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ und $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$ nebeneinander.

Derartige Gemische sind ungemein schwer zu trennen.

2. *Aus Olefinen durch Addition von Halogenwasserstoffsäuren.* Bemerkenswerth ist hierbei, dass die Anlagerung des Halogenwasserstoffs — besonders leicht addirt sich Jodwasserstoff — so erfolgt, dass das Halogen sich mit dem der vorher doppelt gebundenen Kohlenstoffatome vereinigt, an dem weniger Wasserstoff steht (S. 88), z. B.:



3
Reaction
stoff in g
ben dem
Methyl-
oder Sch
Bei
als dann
häufig so
res auftri
wasserstof
aus mehr

b)
Alkohol t
kohol mi
entsteht
Halogen
und PJ₃
schliessli
wendet (

(Analog
dung vo
PJ₃ ganz
fast nur

Leicht e
anwend

4.
genmetal
in Chlorid

b) Chlorid
mide bezi

c) Jodmet
Fluorm

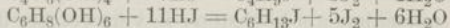
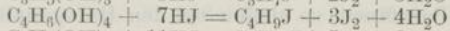
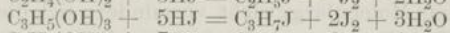
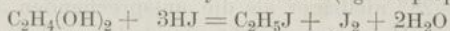
ätherische

d) Aethyl

Richt

3. Aus Alkoholen a) durch Halogenwasserstoffsäuren. Die Reaction geht nicht leicht zu Ende, wenn nicht der Halogenwasserstoff in grossem Ueberschuss zur Anwendung kommt, oder das neben dem Halogenalkyl auftretende Wasser gebunden wird. Bei Methyl- und Aethylalkohol ist deshalb ein Zusatz von Chlorzink oder Schwefelsäure vortheilhaft (s. Monochlormethan S. 99).

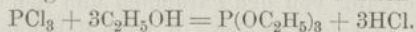
Bei den höheren Alkoholen ist dieser Zusatz insofern von Nachtheil, als dann zunächst Olefine entstehen, an die sich der Halogenwasserstoff häufig so anlagert, dass statt des gewünschten Halogenalkyls sein Isomeres auftritt (S. 88). Dabei ist zu beachten, dass durch überschüssige Jodwasserstoffsäure die Jodide häufig reducirt werden. Man kann daher auch aus mehrsaurigen Alkoholen Jodalkyle bereiten (vgl. Isopropyljodid S. 100):



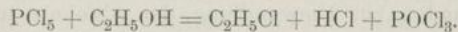
b) Durch Halogenphosphorverbindungen. Setzt man einen Alkohol mit einer Trihalogenphosphorverbindung um, z. B. Aethylalkohol mit PCl_3 , PBr_3 , PJ_3 , so sind zwei Fälle möglich, entweder es entsteht Halogenwasserstoff und Aethylphosphorigsäureäther, oder Halogenaethyl und phosphorige Säure. Bei Anwendung von PBr_3 und PJ_3 findet die letztere Reaction statt und sie wird fast ausschliesslich zur Herstellung der Alkylbromide und Alkyljodide verwendet (siehe Aethylbromid und Aethyljodid):



(Analog wirkt auch BJ_3 auf Aethylalkohol, B. 24, R. 387). Die Bildung von Phosphorigsäureester tritt bei Anwendung von PBr_3 und PJ_3 ganz in den Hintergrund. Dagegen liefert PCl_3 mit Alkoholen fast nur Phosphorigsäureester und Salzsäure nach der Gleichung:



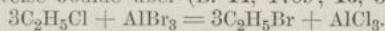
Leicht erfolgt die Bildung der Chloride, wenn man PCl_5 statt PCl_3 anwendet:



4. Aus Halogenalkylen oder Alkylschwefelsäuren und Halogenmetallen. a) Bromide und Jodide können durch Erhitzen mit $HgCl_2$ in Chloride übergeführt werden:



b) Chloride gehen durch Erhitzen mit $AlBr_3$ oder AlJ_3 oder CaJ_2 in Bromide beziehungsweise Jodide über (B. 14, 1709; 16, 392; 19, R. 166):



c) Jodmethyl und Jodaethyl liefern mit $AgFl$ die gasförmigen Verbindungen Fluormethyl CH_3Fl und Fluoraethyl C_2H_5Fl , die einen angenehm ätherischen Geruch besitzen und Glas nicht angreifen (B. 22, R. 267).

d) Aethylschwefelsäure und Bromkalium destillirt, liefern Bromäethyl.

Isomerie. Isomere leiten sich erst vom Propan ab (S. 33). Die Isomerie beruht auf der verschiedenen Stellung der Halogenatome an derselben Kohlenstoffkette und vom Butan an auch auf der verschiedenen Bindungsweise der das Kohlenstoffskelett bildenden Kohlenstoffatome (s. die Tabelle S. 99).

Eigenschaften und Umwandlungen. Die Halogenalkyle sind angenehm ätherisch, süßlich riechende Substanzen, die sich in Wasser kaum, leicht in Alkohol und Aether lösen. Bei gewöhnlicher Temperatur sind Gase: Chlormethyl, Chloraethyl und Brommethyl. Die Chloride sieden 28–20° niedriger als die Bromide und diese 34–28° niedriger als die entsprechenden Jodide (S. 99). Mit wachsendem Moleculargewicht vermindern sich die Unterschiede. Wie bei den Paraffinen, so sieden bei den Halogenalkylen von den Isomeren die normalen am höchsten; je verzweigter die Kohlenstoffkette, um so niedriger liegt der Siedepunkt.

Als Halogenwasserstoffsäureester der Alkohole sind die Halogenalkyle den Halogenmetallen vergleichbar, allein die Halogenatome setzen sich weniger leicht um, z. B. mit Silbernitrat. Am reaktionsfähigsten sind die Jodide. Immerhin sind die Halogenalkyle vortrefflich geeignet, um Metalle zu ersetzen und die vorher mit Metallen verbundenen Atome mit Alkoholradicalen in Verbindung zu bringen. Besonders bemerkenswerth ist die Umsetzung mit Cyanalkalien (s. Nitrile) und den Natriumverbindungen des Acetessigesters (s. d.) und des Malonsäureesters (s. d.), beides synthetische Reactionen (S. 78) von grosser Bedeutung. Bei den Kernsynthesen der Paraffine spielen die Halogenalkyle, wie wir gesehen haben, eine wichtige Rolle (s. Aethan S. 76). Sie vermitteln ferner den Uebergang von den Paraffinen und den Olefinen zu den Alkoholen (s. d.), in welche sie sich z. B. beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd verwandeln.

Methoden zur Umwandlung der Alkohole in Aether, in geschwefelte Alkohole (Mercaptane), geschwefelte Aether (Alkylsulfide) und in zusammengesetzte Mineralsäureäther oder Ester beruhen auf der Reaktionsfähigkeit der Halogenatome in den Halogenalkylen. Ebenso Methoden zur Gewinnung der Metallalkyle.

Von den vielen anderen Reactionen der Halogenalkyle möge hier nur noch auf ihre Verbindungsfähigkeit mit Ammoniak und Ammoniakbasen erwähnt werden. Man ist auf diesem Weg zu den primären, secundären und tertiären Aminen und den Tetraalkylammoniumhaloïden gekommen.

Halogen

Name d

Methyl-
Aethyl-
norm. I
Isoprop
norm. I
Isomety
sec. Bu
tert. Bu

Methan
löst davo

Ma
alkohol (I
besser du
wart von
durch Sch
in den H
Anilinfarb
durch Erl

Me
ätherisch
In Wasse
wird aus
alkohol.
wassersto
S. 76). I
Rohr), se
zerstreut
stitutions
Anwendu
rid durch
Di
Butylel

Me
Ae
Zu
(6 Th.) in
Alkohol (

Die nachfolgende Tabelle enthält die Siedepunkte einiger Halogenalkyle:

Name des Alkyls	Formel	Chlorid	Bromid	Jodid
Methyl-	CH_3-	-24°	+4,5°	43°
Aethyl-	CH_3CH_2-	+12,5°	38°	72°
norm. Propyl-	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	44°	71°	102°
Isopropyl-	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	36,5°	59,5°	89,5°
norm. Butyl-	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	77,5°	100,4°	129,6°
Isobutyl-	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$	68,5°	92°	120°
sec. Butyl-	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{H})-\text{CH}_2-$ C_2H_5	—	—	119—120°
tert. Butyl-	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	51,5°	72°	100,8°

Monochlormethan, Methylchlorid, Chlormethyl, CH_3Cl , aus Methan oder Methylalkohol, ist ein süßlich riechendes Gas. Wasser löst davon 4 Volume, Alkohol 35 Vol.

Man gewinnt es durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Th. Methylalkohol (Holzgeist), 2 Th. Chlornatrium und 3 Th. Schwefelsäure; oder besser durch Einleiten von HCl in kochenden Methylalkohol bei Gegenwart von ZnCl_2 ($\frac{1}{2}$ Th.). Das Gas wird durch Kalilauge gewaschen und durch Schwefelsäure getrocknet. Das künstliche, im comprimierten Zustande in den Handel kommende Chlormethyl, welches früher zur Darstellung von Anilinfarben diente und zur Erzeugung von Kälte Anwendung findet, wird durch Erhitzen von Trimethylaminchlorhydrat $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{HCl}$ bereitet.

Monochloräthan, Aethylchlorid, Chloräethyl $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, ist eine ätherische Flüssigkeit, die bei 12,5° siedet; spec. Gew. 0,921 bei 0°. In Wasser nur wenig löslich, mischbar mit Alkohol. Das Aethylchlorid wird aus Aethylalkohol bereitet wie das Methylchlorid aus Methylalkohol. Theoretisch wichtig ist die Bildungsweise aus „Aethylwasserstoff“ oder „Dimethyl“ durch Einwirkung von Chlor (s. Aethan S. 76). Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° (im zugeschmolzenen Rohr), schneller mit Kalilauge, giebt es Aethylalkohol. Chlor bildet im zerstreuten Tageslicht Aethylidenchlorid CH_3CHCl_2 und weitere Substitutionsproducte, von denen C_2HCl_3 früher als *Aether anaestheticus* Anwendung fand. Bei Gegenwart von Eisen wird das Aethylchlorid durch Chlor in Aethylenchlorid ungewandelt.

Die Siedepunkte der beiden Propylchloride und dreier Butylchloride sind in der obigen Zusammenstellung mitgetheilt.

Methylbromid, Monobrommethan, CH_3Br , sp. Gew. 1,73 bei 0°.

Aethylbromid $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ siedet bei 38°; sp. Gew. 1,47 bei 13°.

Zur Darstellung lässt man unter Kühlung und Umschütteln Brom (6 Th.) in ein Gemisch von rothem Phosphor (1 Th.) und 95 procentigem Alkohol (6 Th.) fließen. Nach einigen Stunden ist die Reaction beendigt.

Man destillirt das Bromäthyl ab, wäscht es erst mit etwas Sodälösung, dann mit Wasser und rectificirt das vorher mit CaCl_2 getrocknete Präparat.

Das Bromäthyl ist als *Aether bromatus* officinell und wird aus Äthylschwefelsäure und Bromkalium bereitet (S. 97). Es wird als Narcoticum verwendet.

Propylbromid $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$, aus normalem Propylalkohol, siedet bei 71° , spec. Gew. 1,3520 bei 20° . **Isopropylbromid** $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$, aus Isopropylalkohol, siedet bei $59,5^\circ$, spec. Gew. 1,3097 bei 20° . Man gewinnt es am besten durch Einwirkung von Brom auf Isopropyljodid (B. 15, 1904).

Beim Kochen mit Aluminiumbromid oder beim Erhitzen auf 250° geht das Normalpropylbromid in Isopropylbromid über (aber nicht vollständig, B. 16, 391). Man kann annehmen, dass das Normalpropylbromid $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ sich zuerst in Propylen $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ und HBr spaltet (S. 86, 89), welches dann nach der allgemeinen Additionsregel (S. 88) mit dem Propylen Isopropylbromid $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$ bildet. In ähnlicher Weise geht das Isobutylbromid $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$ bei 240° in Tertiärbutylbromid $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ über. Derart erklären sich auch die Umlagerungen beim Erhitzen der Alkohole mit den Halogenwasserstoffen.

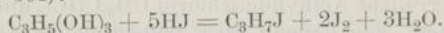
Die Jodide färben sich leicht an der Luft durch Ausscheidung von Jod . Die den secundären und tertiären Alkoholen entsprechenden Jodide zerfallen beim Erhitzen leicht in Alkylene C_nH_{2n} und HJ . Ueber die spec. Volume der Alkyljodide s. A. 243, 30.

Methyljodid CH_3J , Sdep. 43° , spec. Gew. 2,19 (0°) ist eine schwere, süßlich riechende Flüssigkeit. Mit Wasser bildet es in der Kälte ein krystallinisches Hydrat $2\text{CH}_3\text{J} + \text{H}_2\text{O}$.

Äthyljodid $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Sdep. 72° , spec. Gew. 0,975 (0°), 1815 von Gay Lussac entdeckt, ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, wird ähnlich wie Bromäthyl dargestellt.

Propyljodid $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$, aus Propylalkohol; spec. Gew. 1,7427 bei 20° .

Isopropyljodid $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$, entsteht aus Isopropylalkohol, Propylen-glycol $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2$ oder aus Propylen, und wird am zweckmässigsten durch Destillation eines Gemenges von Glycerin, gelbem Phosphor und Jod erhalten (A. 138, 364):



Es bildet sich hierbei zuerst Allyljodid $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{J}$ (Seite 134), welches weiter in Propylen $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ und Isopropyljodid übergeführt wird. Das Isopropyljodid siedet bei $89,5^\circ$; spec. Gew. 1,7033 bei 20° .

Einige höhere Alkylhaloide werden bei den entsprechenden Alkoholen erwähnt werden.

2. Dihalogenparaffine $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{X}_2$.

Die Dihalogenparaffine enthalten die beiden Halogenatome entweder mit einem oder mit verschiedenen Kohlenstoffatomen verbunden. Bei gleicher Kohlenstoffkette beruhen die Isomerie-

verhältnis
atome.

Be

entstehen

atome n

man bez



Ma

Erwärmen

Lösung.

beträchtli

2.

durch S

3.

substitu

Zw

tronlange

4.

von ein

Addition



5.

und b) a

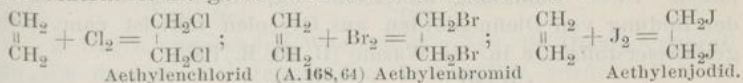


(in For

Parade

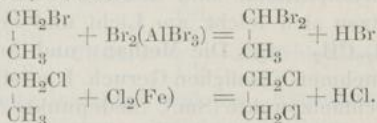
verhältnisse der Dihalogenparaffine auf der Stellung der Halogenatome.

Bildungsweisen: 1. Durch Addition der Halogene an Olefine entstehen ausschliesslich Verbindungen, in welchen die Halogenatome mit zwei benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden sind; man bezeichnet sie gewöhnlich als Olefinhaloide:

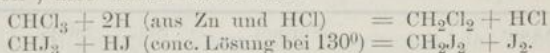


Man lässt entweder gasförmiges Chlor, oder SbCl_5 , letzteres unter Erwärmen auf Olefine einwirken. Das Jod verwendet man in alkoholischer Lösung. Bei der Verbindung der Olefine mit freiem Brom findet eine beträchtliche Erwärmung statt.

2. Aus Paraffinen beziehungsweise Monohalogenparaffinen durch Substitution (s. S. 94):

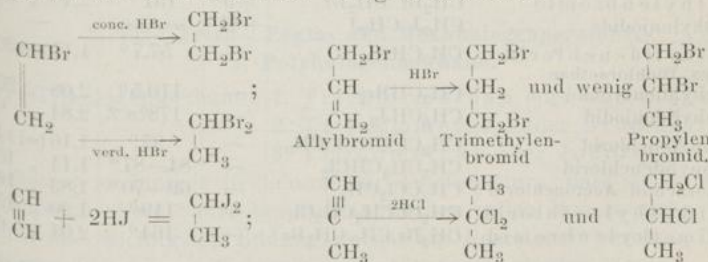


3. Aus Polyhalogensubstitutionsproducten durch „Rückwärts-substitution“, also durch Reduction:

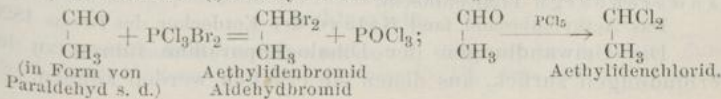


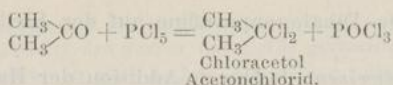
Zweckmässiger reducirt man Jodoform mit arseniger Säure und Natronlauge zu Methylenjodid (Klinger).

4. a) Aus monohalogen-substituirten Olefinen durch Addition von einem Molecül Halogenwasserstoff; b) aus Acetylenen durch Addition von zwei Molecülen Halogenwasserstoff:

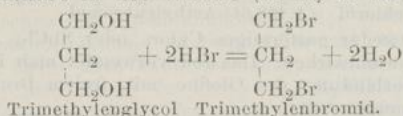


5. Einwirkung von Phosphorhalogenen a) auf Aldehyde und b) auf Ketone („Aldehydhaloide“ und „Ketonhaloide“).





6. Die Dihalogenparaffine kann man auch als die Halogenwasserstoffsäureester zweisäuriger Alkohole oder Glycole (s. d.) auffassen. Diese Auffassung findet eine experimentelle Grundlage in der Bildung von Olefinhaloïden aus Glycolen mittelst conc. Halogenwasserstoffsäure in der Wärme (B. 20, R. 706):



Eigenschaften und Umwandlungen. Die einfachen Dichlor- und Dibromparaffine sind unzersetzt flüchtig, die Jodverbindungen zersetzen sich leicht am Licht und bei der Destillation $\text{CH}_2\text{J}-\text{CH}_2\text{J} = \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{J}_2$. Die Methan- und Aethanderivate besitzen einen angenehmen, süßlichen Geruch. Die folgende Zusammenstellung enthält Schmelzpunkte (Sm.), Siedepunkte (Sdep.) und spezifische Gewichte (D) der Dihalogenparaffine mit ein, zwei und drei Kohlenstoffatomen.

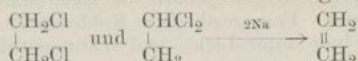
Name	Formel	Sm.	Sdep.	D
Methylenchlorid	CH_2Cl_2	—	41°	1,36 bei 0°
„ bromid	CH_2Br_2	—	81°	2,49 „ 0°
„ jodid	CH_2J_2	+4°	182°	3,34
Aethylenchlorid	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	—	84°	1,25 bei 20°
symm. Dichloraethan				
Aethylenbromid	$\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$	+9°	131°	2,18 „ 20°
Aethylenjodid	$\text{CH}_2\text{J}-\text{CH}_2\text{J}$	+81°	zers. sich	—
Aethylidenchlorid	CH_3CHCl_2	—	57,7°	1,17 bei 20°
uns. Dichloraethan				
Aethylidenbromid	CH_3CHBr_2	—	110,5°	2,08 „ 20°
Aethylidenjodid	CH_3CHJ_2	—	178° u. z.	2,84 „ 0°
Propylenchlorid	$\text{CH}_3\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}_3$	—	97°	1,16 bei 14°
Propylenbromid	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$	—	84—87°	1,14 „ 10°
Chloracetol Acetonchlorid	$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$	—	69—70°	1,83 „ 16°
Trimethylenchlorid	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$	—	119°	1,20 „ 15°
Trimethylenbromid	$\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$	—	164°	2,01 „ 0°

Das Aethylenchlorid, das sog. „Oel der holländischen Chemiker“ wurde von den vier Holländern Deiman, Troostwyk, Bondt und Lauwerenburgh 1795 entdeckt.

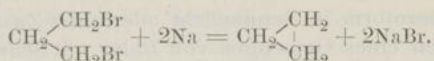
Das Aethylenbromid fand Balard der Entdecker des Broms 1826.

Die Umwandlungen der Dihalogenparaffine führen zu den Verbindungen zurück, aus denen sie erhalten werden können.

1. Durch Natrium entstehen aus Dihalogenparaffinen Olefine:

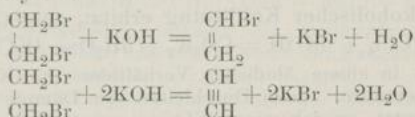


Bemerkenswerth ist die Bildung von *Trimethylen* aus Trimethylenbromid und Natrium oder Zink:

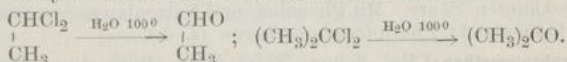


2. Durch nascirenden Wasserstoff gehen die Dihalogenparaffine wie die Monohalogenparaffine in Paraffine zurück. Umkehr der Substitution: „Rückwärtssubstitution“ (S. 95).

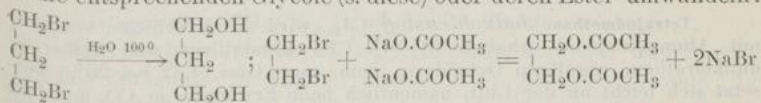
3. Mit alkoholischem Kali erwärmt, gehen die Dihalogenparaffine unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in Monohalogenolefine und Acetylene über:



4. Die „Aldehydhaloide“ und die „Ketonhaloide“ lassen sich in die Aldehyde und Ketone zurückverwandeln:



5. Durch geeignete Reagentien lassen sich Dihalogenparaffine in die entsprechenden Glycole (s. diese) oder deren Ester umwandeln:



3. Tri-, Tetra-, Penta- und Hexahalogenparaffine.

a. Polyhalogenmethane.

Die Trihalogenmethane: 1. Trichlormethan oder Chloroform,
2. Tribrommethan oder Bromoform,
3. Trijodmethan oder Jodoform

stehen in so inniger Beziehung zur Ameisensäure, dass sie im Anschluss an diese Säure besprochen werden sollen, um so mehr, als auch ihre wichtigsten Bildungsweisen auf Reactionen beruhen, für welche die anderen Halogenparaffine keine Analogien bieten.

Tetrahalogenmethane, Perhalogenmethane, Tetrahalogenkohlenstoffe.

Tetrafluormethan, Tetrafluorkohlenstoff CF_4 , ist ein farbloses, durch Druck verdichtbares Gas. Bemerkenswerth ist, dass das CF_4 zu den

wenigen Kohlenstoffverbindungen gehört, die man unmittelbar aus den Elementen darstellen kann. Fein zertheilter Kohlenstoff, z. B. Lampenruss, verbindet sich mit Fluor unter Licht- und Wärmeentwicklung zu CF_4 .

Tetrachlormethan CCl_4 , Sdep. $76-77^\circ$, spec. Gew. 1,631 (0°). *Vierfach-Chlorkohlenstoff*, entsteht: 1) bei der Einwirkung von Chlor auf siedendes Chloroform im Sonnenlicht oder unter Zusatz von Jod; 2) beim Durchleiten eines Gemenges von Chlor mit Schwefelkohlenstoffdämpfen durch eine glühende Röhre; 3) beim Behandeln von CS_2 mit S_2Cl_2 und kleinen Mengen Eisen: $\text{CS}_2 + 2\text{S}_2\text{Cl}_2 = \text{CCl}_4 + 6\text{S}$ (R. R. P. 72999).

Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit. Bei -30° erstarrt es zu einer krystallinischen Masse. CCl_4 ist ein vortreffliches Lösungsmittel für viele Substanzen und wird technisch dargestellt. Mit alkoholischer Kalilösung erhitzt, zersetzt es sich nach der Gleichung: $\text{CCl}_4 + 6\text{KOH} = \text{CO}_3\text{K}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{KCl}$.

CCl_4 steht in einem ähnlichen Verhältniss zur Kohlensäure, wie HCl_3 zur Ameisensäure. Beim Durchleiten der Dämpfe durch eine glühende Röhre zersetzt es sich unter Bildung von C_2Cl_4 und C_2Cl_6 . Diese Reaction ist bemerkenswerth, weil sie, wie wir bei der Essigsäure (s. d.) erfahren werden, eine Rolle spielt bei der ersten Synthese dieser am längsten bekannten Säure. Mit Phenolen und Natronlauge erwärmt, liefert Tetrachlorkohlenstoff: *Phenolcarbonsäuren* (s. d.).

Tetrabrommethan CBr_4 , Schmp. $92,5^\circ$, Sdep. 189° , durch Einwirkung von Bromjod auf Bromoform oder Schwefelkohlenstoff erhalten, krystallisirt in glänzenden Tafeln.

Tetrajodmethan, *Jodkohlenstoff* CI_4 , wird durch Erhitzen von CCl_4 mit Aluminiumjodid erhalten (S. 97). Es krystallisirt aus Aether in dunkelrothen, regulären Octaëdern, vom spec. Gew. 4,32 bei 20° . Zersetzt sich leicht an der Luft, namentlich beim Erwärmen in CO_2 und Jod.

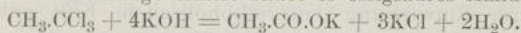
b. **Polyhalogenaethane.** Die folgende Zusammenstellung enthält die Siedepunkte der bekannten Poly-Chlor- und -Brom-aethane.

Name	Formel	Sm.	Sdep.	Formel	Sm.	Sdep.
Vinyltrichlorid	$\text{CH}_2\text{Cl.CHCl}_2$	—	114°	$\text{CH}_2\text{Br.CHBr}_2$	—	$187-188^\circ$
β -Trichloraethan	$\text{CH}_3\text{.CCl}_3$	—	$74,5^\circ$	—	—	—
Aethenyltrichlorid						
α -Trichloraethan.						
Methylchloroform						
Acetylentetrachlorid	$\text{CHCl}_2\text{.CHCl}_2$	—	147°	$\text{CHBr}_2\text{.CHBr}_2$	—	102° (12 mm)
symmetrisch						
Acetylentetrachlorid	$\text{CH}_2\text{Cl.CCl}_3$	—	$129-130^\circ$	$\text{CH}_2\text{Br.CBr}_3$	—	$10,5^\circ$ (13,5 mm)
unsymmetrisch						
Pentachloraethan	$\text{CHCl}_2\text{.CCl}_3$	—	159°	$\text{CHBr}_2\text{.CBr}_3$	54°	zers. sich
Perchloraethan	$\text{CCl}_3\text{.CCl}_3$	187°	subl.	$\text{CBr}_3\text{.CBr}_3$		zers. sich bei $200-210^\circ$ ohne zu schmelzen

Ueber die Beziehungen zwischen Siedepunkten und specifischen Volumen halogensubstituierter Aethane s. B. **15**, 2559. Ueber das Brechungsvermögen gebromter Aethane s. Z. phys. Ch., **2**, 236.

Die Bildungsweisen und Umsetzungen der polyhalogensubstituirten Aethane hängen auf das Engste zusammen mit den Bildungsweisen und Umsetzungen der halogensubstituirten Aethylene und Acetylene, über die im nächsten Abschnitt (S. 106) eine schematische Uebersicht gegeben wird. Hier soll nur hervorgehoben werden, dass durch Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht auf Aethylchlorid und Aethylidenchlorid zunächst das

Methylchloroform oder *α*-Trichloroethan CH_3CCl_3 neben *Vinyltrichlorid* $\text{CH}_2\text{Cl.CHCl}_2$ entsteht. Es ist eine chloroformähnlich riechende Flüssigkeit. Mit Kalilauge erhitzt bildet es essigsäures Kalium:



Mit Natriumalkoholat entsteht der Orthoessigsäuretriaethylester $\text{CH}_3\text{C}(\text{O.C}_2\text{H}_5)_3$. Das Methylchloroform steht zur Essigsäure in demselben Verhältniss, wie das Chloroform zur Ameisensäure.

Bei der weiteren Einwirkung von Chlor auf Trichloroethan entstehen: $\text{CH}_2\text{Cl.CCl}_3$, $\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$, Perchloroethan CCl_3CCl_3 , $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$ bildet sich aus Dichloraldehyd mit Phosphorpentachlorid (B. **15**, 2563).

Perchloroethan C_2Cl_6 , sog. *Dreifach-Chlorkohlenstoff*, bildet eine krystallinische, kampherartig riechende Masse, vom spec. Gew. 2,01. Es schmilzt bei $187-188^\circ$ (corr.). Bei gew. Druck sublimirt es, da sein kritischer Druck (Anorg. Ch., 7. Aufl., 254) über 760 mm liegt; unter einem Druck von 776,7 mm siedet es bei $185,5^\circ$. Beim Leiten der Dämpfe durch eine rothglühende Röhre zerfällt es in Cl_2 und *Perchloroethylen*.

α-Tribromoethan CH_3CBr_3 ist noch nicht erhalten worden.

Acetylentetrabromid $\text{CHBr}_2\text{CHBr}_2$ aus Acetylen und Brom, geht mit Zinkstaub in Alkohol behandelt in Acetylendibromid (A. **221**, 141), mit Benzol und AlCl_3 in *Anthracen* über (s. d.).

Perbromoethan C_2Br_6 ist ein farbloser krystallinischer Körper, der in Alkohol und Aether schwer löslich ist. Bei 200° zerfällt es in Br_2 und *Perbromoethylen* C_2Br_4 .

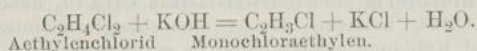
Für das dreifach substituirte Propan $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}_3$ sind 5 Structurfälle möglich. Die wichtigsten unter diesen Derivaten sind die von der Structur $\text{CH}_2\text{X.CHX.CH}_2\text{X}$, welche dem Glycerin $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2(\text{OH})$ entsprechen und im Anschluss an dasselbe abgehandelt werden.

Man kennt auch zahlreiche halogensubstituirte Paraffine, die in demselben Molecül verschiedene Halogene nebeneinander enthalten.

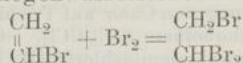
B. Halogensubstitutionsproducte der Olefine und der Acetylene.

1. Halogenolefine.

Die Halogensubstitutionsproducte der ungesättigten Kohlenwasserstoffe können meist nicht durch unmittelbare Einwirkung der Halogene erhalten werden, da hierbei Additionsproducte entstehen (S. 101). Sie bilden sich bei gemässiger Einwirkung alkoholischer Kalilösung oder von Ag_2O auf disubstituirte Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{X}_2$, namentlich leicht auf die Additionsproducte der Olefine:

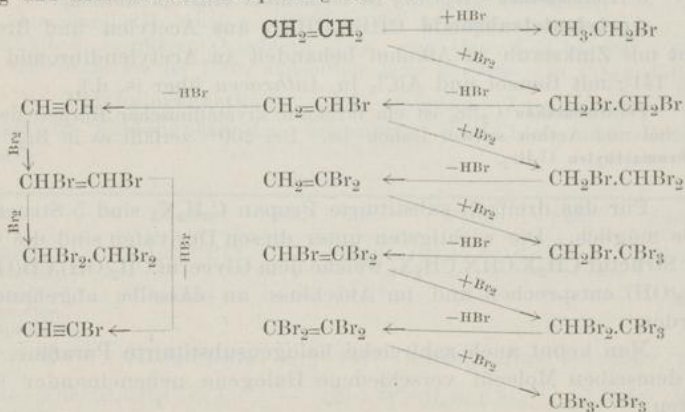


Bei stärkerer Einwirkung von alkoholischem Kali gehen sie in Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe über (S. 90). Als ungesättigte Verbindungen verbinden sie sich direct mit den Halogenen, wie auch mit den Halogenwasserstoffen:



Durch diese Reactionen wird das Aethylen der Ausgangspunkt für die Gewinnung fast sämtlicher halogensubstituirtur Aethane und Aethylene, sowie für die Darstellung des Acetylens.

Das nachfolgende Schema veranschaulicht den genetischen Zusammenhang, in dem die bromsubstituirtur Aethane mit dem Aethylen, den bromsubstituirtur Aethylenen und dem Acetylen durch Bromanlagerung und Bromwasserstoffabspaltung stehen:



Die beiden Verbindungen $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, *Vinylchlorid*, und $\text{CH}_2=\text{CHBr}$, *Vinylbromid*, entstehen aus Aethylenchlorid und Aethylenbromid durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge und gehen durch weitere Behand-

lung mit Kalilauge in Acetylen über. Die Gruppe: $\text{CH}_2=\text{CH}_-$ wird „Vinyl“ genannt.

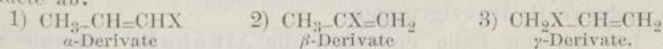
Die Tabelle enthält die Siedepunkte der **gechlorten** und **gebromten** Aethylene:

	Formel	Sdep.	Formel	Sdep.
Vinylchlorid, Monochloraethylen	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	-18 ⁰	$\text{CH}_2=\text{CHBr}$	+16 ⁰
Acetylendichlorid, symm. Dichloraethylen	$\text{CHCl}=\text{CHCl}$	+55 ⁰	$\text{CHBr}=\text{CHBr}$	110 ⁰
Acetylidendichlorid, uns. Dichloraethylen	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	+37 ⁰	$\text{CH}_2=\text{CBr}_2$	91 ⁰
Trichloraethylen	$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	88 ⁰	$\text{CHBr}=\text{CBr}_2$	164 ⁰
Tetrachloraethylen, Perchloraethylen	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	121 ⁰	$\text{CBr}_2=\text{CBr}_2$	Schmp. 53 ⁰
Tetraiodaethylen (B. 26, R. 289)			$\text{CJ}_2=\text{CJ}_2$	192 ⁰

Ueber Siedepunktbeziehungen zwischen gebromten Aethanen und Aethylenen s. A. 221, 156. Die unsymmetrischen Verbindungen $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, $\text{CH}_2=\text{CHBr}$, $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ und $\text{CH}_2=\text{CBr}_2$ polymerisiren sich leicht (B. 12, 2076). $\text{CH}_2=\text{CBr}_2$ und $\text{CHBr}=\text{CBr}_2$ liefern mit Sauerstoff $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{COBr}$ Bromacetyl bromid beziehungsweise $\text{CHBr}_2\cdot\text{COBr}$ Dibromacetyl bromid (B. 16, 2918; 21, 3356). Ueber die Wirkung von AlCl_3 auf polygebromte Aethane und Aethylene bei Gegenwart von Benzol s. A. 235, 150, 299.

Ueber die Addition von Jod an Acetylene s. B. 26, R. 18, 19.

Vom Propylen $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2$ leiten sich 3 verschiedene Monohalogenproducte ab:



1) Die *α*-Derivate $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CHX}$ entstehen aus den Propylen-derivaten $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHX}_2$ (aus Propylaldehyd, S. 101) beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung.

2) Die *β*-Derivate $\text{CH}_3\text{CX}:\text{CH}_2$ werden in reinem Zustande aus dem vom Aceton sich ableitenden Halogenproducten $\text{CH}_3\text{CX}_2\text{CH}_3$ (S. 102) erhalten.

3) Die *γ*-Derivate des Propylens $\text{CH}_2\text{X-CH}=\text{CH}_2$ werden als **Allylhaloide** bezeichnet, da sie dem Allylalkohol $\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2\text{OH}$ entsprechen. Sie werden später im Anschluss an den Allylalkohol abgehandelt.

2. Halogenacetylene.

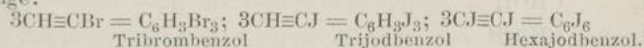
Monochloracetylen C_2HCl ist aus Dichloracetylsäure $\text{CCl}_2=\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ mit Barythydrat erhalten worden und bildet ein explosives Gas (A. 203, 88; B. 23, 3783).

Bromacetylen C_2HBr , aus Acetylen dibromid durch alkoholisches Kali entstehend, ist ein an der Luft sich entzündendes Gas.

Jodacetylen C_2HJ entsteht aus Jodpropargylsäure durch Kochen des Baryumsalzes mit Wasser (B. 18, 2274).

Dijodacetylen C_2J_2 entsteht durch Einwirkung von Jod auf Acetylen-silber, schmilzt bei 78⁰ unter Zersetzung.

Die Halogenacetylene polymerisiren sich weit leichter als das Acetylen (s. S. 91) selbst und zwar sind die Producte zum Theil Benzolabkömmlinge:



Im Anschluss an die Halogenacetylene sei das *Perchlormesol* C_4Cl_6 erwähnt, welches häufig bei Perchlorirungsreactionen auftritt. Es schmilzt bei 39° und siedet bei 284° (B. 10, 804).

Die sauerstoffhaltigen Abkömmlinge der Methankohlenwasserstoffe.

Bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen und ihren Halogensubstitutionsproducten lernten wir die einfachsten Arten der Verkettung der Kohlenstoffatome kennen. Nach den Halogensubstitutionsproducten leiten wir zunächst die sauerstoffhaltigen Verbindungen, welche die weitere Grundlage für die Eintheilung der Kohlenstoffverbindungen abgeben, von den aliphatischen Kohlenwasserstoffen ab, indem wir uns vorstellen, dass Wasserstoff durch den einwerthigen Wasserrest oder die Hydroxylgruppe: $-O.H$ ersetzt wird.

Entweder verbindet sich mit je einem Kohlenstoffatom nur je ein Hydroxyl, oder es verbinden sich mit demselben Kohlenstoffatom mehrere Hydroxylgruppen.

Im ersteren Falle entstehen die Alkohole, neutrale dem Wasser in mancher Hinsicht nahestehende Verbindungen. Nach der Anzahl der in ihnen enthaltenen Hydroxylgruppen theilt man die Alkohole in ein-, zwei-, drei- und mehrwerthige Alkohole ein, weil in den Alkoholen mit einem Hydroxyl ein einwerthiges Radical, in den Alkoholen mit zwei Hydroxylen ein zweiwerthiges Radical u. s. w. mit den Wasserresten verbunden ist. Der einfachste einwerthige Alkohol enthält demnach ein Kohlenstoffatom, der einfachste zweiwerthige Alkohol zwei Kohlenstoffatome u. s. w., wie es die nachfolgende Zusammenstellung zeigt:

CH_4	$CH_3.OH$	<i>Methylalkohol</i> , einfachster einwerthiger Alkohol.
CH_3	$CH_2.OH$	<i>Aethylenglycol</i> , einfachster zweiwerthiger Alkohol.
CH_3	$CH_2.OH$	
CH_3	$CH_2.OH$	<i>Glycerin</i> , einfachster dreierwerthiger Alkohol.
CH_2	$CHOH$	
CH_3	$CH_2.OH$	
CH_3	$CH_2.OH$	<i>Erythrit</i> , einfachster vierwerthiger Alkohol.
CH_2	$CHOH$	
CH_2	$CHOH$	
CH_3	$CH_2.OH$	

Sauer
 CH_3
 CH_2
 CH_2
 CH_2
 CH_3
 CH_3
 CH_2
 CH_2
 CH_2
 CH_3

Od
 die an d
 setzt. Da
 nahmen
 sich dopp
 Da
 gruppen
 CH_3 -Grup
 droxylgru
 CH_3 -Grup

Es
 dungen:
 1) F
 nennt die
 2) F