

dicarbonsäure durch Erwärmen mit ammoniakalischer Kupferlösung erhalten. Eigenthümlich riechendes Gas, welches eine gelbe, schon feucht beim Reiben explodirende Silberverbindung liefert (*Baeyer*, B. 18, 2269).

2. Dipropargyl, C_6H_6 , $= CH\equiv C-CH_2-CH_2-C\equiv CH$ (Hexadiin 1.5), wird dargestellt aus Diallyl, C_6H_{10} , durch Addition von Brom (Br_4) und Abspaltung von 4 Mol. Bromwasserstoff. Siedepunkt 85° . Giebt Kupfer- und Silberverbindungen; addirt acht Atome Brom etc. Verdient besonderes Interesse wegen seiner Isomerie mit Benzol.

3. Kohlenwasserstoff, C_6H_6 , gleich $CH_3-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$ (Hexadiin 2.4), ist gleichfalls isomer mit Benzol (B. 20, Ref. 564).

II. Halogensubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe.

(Siehe Tabelle a. f. S.)

A. Halogenderivate der Grenzkohlenwasserstoffe.

Allgemeine Eigenschaften. Nur wenige Verbindungen dieser Classe, wie CH_3Cl , C_2H_5Cl , CH_3Br , sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, die meisten anderen sind flüssig, diejenigen mit sehr hoher Kohlenstoffatomzahl im Molecül sind fest. Auch solche, welche eine grössere Anzahl von Halogenatomen enthalten, z. B. CJ_4 , C_2Cl_6 , sind fest, und unter diesen am ersten die Jodverbindungen, welche unter analogen Verhältnissen auch beträchtlich höheren Siedepunkt als die Brom- (und diese wieder einen höheren als die analogen Chlor-)verbindungen besitzen; z. B. C_2H_5J , Siedepunkt 72° ; C_2H_5Br , Siedepunkt 39° ; C_2H_5Cl , Siedepunkt 12° . Unter vergleichbaren Bedingungen liegt, für je ein Halogenatom, der Siedepunkt der Jodide etwa 50° (40 bis 60°), der der Bromide etwa 22° (20 bis 24°) höher als jener der Chloride.

Die Anfangsglieder haben in flüssiger Form theilweise zunächst ein höheres specifisches Gewicht als Wasser, z. B. CH_3J , spec. Gew. 2,2; C_2H_5Br , spec. Gew. 1,47. Mit zunehmender Kohlenstoffatomzahl werden die Substanzen indessen mehr paraffinähnlich (indem der Einfluss des Halogens zurücktritt) und demgemäss leichter als Wasser.

Die Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe sind in Wasser (fast oder ganz) unlöslich, in Alkohol und Aether leicht

Halogensubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe.

Methanreihe				Aethylenreihe	S.P.
Monoderivate	S.P.	Biderivate	Sm.-P.		
CH ₃ Cl, Methylchlorid . . .	-22°	CH ₂ Cl ₂ , Methylchlorid . . .		C ₂ H ₃ Cl, Vinylchlorid . . .	-18°
CH ₃ Br, Methylbromid . . .	+ 4°	CH ₂ Br ₂ , Methylbromid . . .	+ 40	(Chloräthylen)	
CH ₃ J, Methyljodid . . .	44°	CH ₂ J ₂ , Methyljodid . . .		C ₂ H ₃ Br, Vinylbromid . . .	23°
C ₂ H ₅ Cl, Aethylchlorid . . .	12°	C ₂ H ₄ Cl ₂ , -Br ₂ , -J ₂ , je zwei Isomere:		C ₂ H ₃ J, Vinyljodid . . .	56°
C ₂ H ₅ Br, Aethylbromid . . .	39°	{ Aethylchlorid . . .		C ₃ H ₅ Cl, Allylchlorid . . .	46°
C ₂ H ₅ J, Aethyljodid . . .	72°	{ Aethylchlorid . . .		C ₃ H ₅ Br, Allylbromid . . .	70°
(je 2 Isomere, z. B. Normalpropyljodid . . .	102°	{ Aethylbromid . . .	+ 9°	C ₃ H ₅ J, Allyljodid . . .	101°
-Br, -J, Isopropyljodid . . .	39°	{ Aethylidenbromid . . .			
		Triderivate.			
		CHCl ₃ , Chloroform . . .	-70°	C ₂ H ₂ Cl ₂ , Dichloräthylen . . .	55°
(je 4 Isomere, z. B. 1. norm. primär.	130°	CHBr ₃ , Bromoform . . .	+ 2°	C ₂ HCl ₃ , Trichloräthylen . . .	88°
2. Iso-, primäres	120°	CHJ ₃ , Jodoform . . .	119°	C ₂ Cl ₄ , Tetrachloräthylen . . .	121°
-Br, -J, 3. secundäres	117°	C ₂ H ₃ Cl ₃ , Methylchloroform			
4. tertiäres	98°	C ₃ H ₅ Cl ₃ , Trichlorhydrin . . .			
Butyljodid . . .		Höhere Substitutionsproducte.		Acetylenreihe.	
C ₆ H ₁₁ Cl, Isoamylchlorid . . .	101°	CCl ₄ , Tetrachlorkohlenstoff		C ₂ HCl, Monochloracetylen	Gas
-J, Isoamyljodid . . .	147°	CJ ₄ , Tetrajodkohlenstoff . . .	fest	C ₂ HBr, Monobromacetylen	Gas
C ₆ H ₁₃ Cl, Hexylchlorid . . .	126°	C ₂ Cl ₆ , Perchloräthan . . .	185°		
etc.					

C*

löslich, damit oft in jedem Verhältniss mischbar, und auch in Eisessig löslich. Sie besitzen oft einen süßlichen, ätherischen Geruch, der mit der Flüchtigkeit abnimmt. Sie sind meist brennbar: Methyl- und Aethylchlorid brennen mit grün gesäumter Flamme, während Jodäthyl und Chloroform nur schwierig entzündbar sind. Manche Glieder der Reihe mit ein oder zwei Kohlenstoffatomen bewirken eingeathmet Gefühl- oder Bewusstlosigkeit, z. B. CHCl_3 , CH_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ und C_2HCl_5 .

Das Halogen ist in allen diesen Verbindungen fester als in den anorganischen Salzen gebunden, so dass ein Zusatz von Silbernitrat zur alkoholischen Lösung der Chlorverbindungen, z. B. Chloroform, keinen Niederschlag von Chlorsilber bewirkt. Immerhin ist in ihnen das Halogen meistens leicht gegen andere Elemente oder Gruppen austauschbar, weshalb sie für organische Reactionen theilweise hervorragende Wichtigkeit besitzen. Es gilt dies zumal von den Jod- und Bromverbindungen, weil sie reactionsfähiger sind wie die Chloride; so reagirt Bromäthyl in der Siedehitze und Jodäthyl schon in der Kälte mit Silbernitrat. Zudem sind sie wegen ihrer minder grossen Flüchtigkeit leichter zu handhaben.

In allen Halogenderivaten kann das Halogen durch Rückwärtssubstitution wieder gegen Wasserstoff ersetzt werden, z. B. durch Natriumamalgam, durch Zinkstaub und Salzsäure oder Essigsäure (Nebenproducte s. B. 27, 443); oder durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (s. Bildungsweise B. I, S. 44).

Auch Fluorverbindungen sind bekannt.

Bildungsweisen. 1. Durch *Substitution*.

Chlor und Brom wirken meist direct substituierend (s. S. 42). Bei den gasförmigen Kohlenwasserstoffen ist die Einwirkung schon in der Kälte eine sehr energische; so wirkt Chlor auf Methan leicht unter Explosion ein, so dass Verdünnung durch Kohlensäure nothwendig ist. Bei den höhermolecularen Kohlenwasserstoffen ist Erwärmen erforderlich.

Der Eintritt des ersten Halogenatoms erfolgt am leichtesten; die Schwierigkeit der Einführung wächst mit der Anzahl der bereits vorhandenen Halogenatome. Die Einwirkung des Halogens wird durch Sonnenlicht und durch Gegenwart von Jod erleichtert. Aus den höheren Kohlenwasserstoffen entstehen meist zwei isomere Monosubstitutionsproducte. Der erwähnte Zusatz von Jod dient zum Ueber-

tragen des Chlors, welches dadurch zu Dreifach-Chlorjod verflüssigt wird und als solches wirkt ($JCl_3 = JCl + Cl_2$). Zum Uebertragen von Chlor dienen auch Antimonpentachlorid oder Eisen (letzteres auch von Brom und Jod, B. 18, 2017; Ann. 231, 195; B. 24, 4249). Zur durchgreifenden Chlorirung sättigt man bei Jodgegenwart wiederholt mit Chlor und erhitzt im Rohre auf höhere Temperatur. Ueber Gesetzmässigkeiten bei der Substituierung s. B. 26, 2432.

Aus Methan entstehen der Reihe nach alle Substitutionsproducte bis zu CCl_4 .

Aethan liefert zunächst Chloräthyl, C_2H_5Cl , dann Aethylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$ (B. 24, 4247) u. s. f., schliesslich C_2Cl_6 .

Aus Propan entsteht zunächst Normalpropylchlorid, C_3H_7Cl , schliesslich C_3Cl_8 . Letzteres zerfällt bei durchgreifender Chlorirung in C_2Cl_6 und CCl_4 , das Perchloräthan desgleichen in 2 Mol. CCl_4 . Beim Versuch einer durchgreifenden Chlorirung von Butan und höheren Kohlenwasserstoffen tritt stets ein analoger Zerfall des Molecüls ein.

Bei durchgreifender Chlorirung oder Bromirung entstehen nebenher leicht Hexachlor- oder -brombenzol.

Jod wirkt selten direct substituierend ein, da bei eventueller Substitution Jodwasserstoff entstehen müsste, welcher dann nach S. 44 wieder rückwärts substituieren würde. Zum Eintritt einer Reaction ist daher der entstehende Jodwasserstoff durch Jodsäure oder Quecksilberoxyd zu entfernen. Die Jodsubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe werden meist indirect (nach 2. oder 3.) gewonnen.

2. Aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Dieselben verbinden sich nach S. 56 leicht mit Halogen oder Halogenwasserstoff.

Auf diese Weise entstehen natürlich keine Methanderivate.

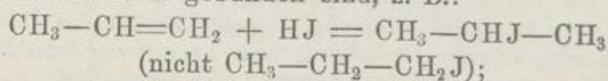
Aethylen giebt mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff: Aethylchlorid, -bromid, -jodid, also Monosubstitutionsproducte des Aethans. Mit Chlor etc. giebt es Bisubstitutionsproducte.

Die durch Chlor entstehende Verbindung $C_2H_4Cl_2$ heisst Aethylenchlorid und ist *isomer* mit dem aus Aldehyd durch Chlorphosphor entstehenden Aethylidenchlorid. (Erklärung dieser Isomerie s. S. 75.)

Propylen vereinigt sich mit Jodwasserstoff zu Isopropyljodid, C_3H_7J , welches durch Abspaltung von Jodwasserstoff wieder in Propylen übergeführt wird. Dasselbe Propylen entsteht aber auch aus einer dem Isopropyljodid *isomeren* Verbindung, dem normalen Propyljodid (wie natürlich auch aus dem

oben erwähnten normalen Propylchlorid) durch Jod- (resp. Chlor-) wasserstoff-Abspaltung, so dass indirect das normale Propyljodid (-chlorid) in das Isopropyljodid überführbar ist (s. S. 73). Analog entstehen aus den drei Butylenen zwei Butyljodide, nämlich secundäres und tertiäres Butyljodid, und diese, wie die zwei anderen ausserdem existirenden Butyljodide (s. S. 74) liefern durch alkoholische Kalilauge umgekehrt jene Butylene, so dass die beiden letzteren Butyljodide in die beiden ersteren isomeren Jodide überführbar sind. Weiteres S. 74.

Wie das Studium der Constitution der entstandenen Verbindungen zeigt, tritt das Halogen bei diesen additionellen Reactionen stets an dasjenige Kohlenstoffatom, an welches die wenigsten Wasserstoffatome gebunden sind, z. B.:

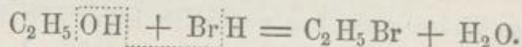


es entstehen daher von $\text{C}_3\text{H}_7\text{X}$ an so nur „secundäre“ und „tertiäre“ Verbindungen.

Die Namen „primäre, secundäre, tertiäre“ Verbindungen beziehen sich auf die Namen der betreffenden (primären, secundären und tertiären) Alkohole, aus welchen erstere nach Bildungsweise 3. a) erhalten werden können.

3. Aus sauerstoffhaltigen Verbindungen.

a) Aus den Alkoholen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\cdot\text{OH}$. In diesen kann das Hydroxyl, OH (s. S. 18 und 82), leicht gegen Chlor, Brom, Jod unter dem Einfluss von Halogenwasserstoffsäure ausgetauscht werden, z. B.:



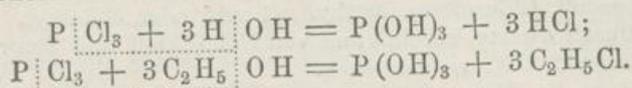
Bei solchem Austausch nimmt das Halogen die Stelle des Hydroxyls ein, so dass die Constitution der Halogenproducte derjenigen der verwendeten Alkohole entspricht.

Bei der Einwirkung dieser Säuren tritt indessen ein Gleichgewichtszustand ein, da auch im umgekehrten Sinne obiger Gleichung eine Reaction vor sich geht; man muss daher zur Darstellung einen grossen Ueberschuss von Halogenwasserstoff anwenden (z. B. mit dem Gas sättigen, in eine Röhre einschmelzen und erhitzen), oder das sich bildende Wasser durch Schwefelsäure oder Chlorzink wegnehmen etc.

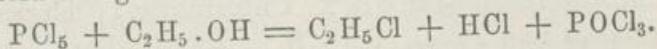
Chlormethyl und -äthyl werden leicht durch Destillation des betr. Alkohols mit Kochsalz und Schwefelsäure, oder durch Ein-

leiten von Salzsäuregas in den erhitzten Alkohol, in welchem das halbe Gewicht Zinkchlorid gelöst ist, erhalten (*Groves*).

Zum Austausch von Hydroxyl gegen Chlor sind ferner die Chlorverbindungen des Phosphors verwendbar, welche sich mit Alkoholen ähnlich wie mit Wasser umsetzen:

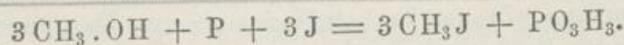


Besonders häufig wird zu diesem Zwecke Fünffach-Chlorphosphor benutzt, welcher dabei in der Regel in Phosphoroxychlorid übergeht:



Auch Phosphoroxychlorid wird zuweilen angewendet.

Besonders wichtig ist die Verwendung von Halogenverbindungen des Phosphors zur Darstellung der Brom- und Jodverbindungen. Man braucht erstere zu diesem Zwecke nicht vorher darzustellen, sondern lässt Phosphor und Brom oder Jod bei Gegenwart des Alkohols langsam zusammentreten:



b) Auch aus mehrwerthigen Alkoholen erhält man Halogensubstitutionsproducte, z. B. aus Glycerin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, durch Phosphorpentachlorid Trichlorhydrin, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$, oder durch Jod und Phosphor je nach den Bedingungen (S. 74) Isopropyljodid, $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$, oder Allyljodid, $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$. Aus Mannit, $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$, entsteht durch Jodwasserstoff Hexyljodid, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{J}$, indem Jodwasserstoff gleichzeitig reducirend wirkt.

c) Aus Aldehyden und Ketonen (s. d.) entstehen durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid Dichlorsubstitutionsproducte, z. B. Aethylidenchlorid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, aus Aldehyd, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$; Acetonchlorid, $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$, aus Aceton, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

d) Auch aus Säuren sind zuweilen Halogensubstitutionsproducte durch Austausch von O und OH gegen drei Chloratome dargestellt worden.

4. Die Chlor- und Bromverbindungen entstehen öfters aus den Jod- bzw. auch Bromverbindungen, indem man durch Behandeln mit einem stärkeren Halogen das schwächere aus ihnen *verdrängt*, so z. B. Isopropylbromid aus Isopropyljodid; CH_2Br_2 aus CH_2J_2 ; auch durch Behandlung mit Mercurichlorid oder Stannichlorid, auch wohl rauchender Salzsäure, also durch doppelten *Austausch*. Umgekehrt lassen sich die Chlor- oder

Bromverbindungen in Jodverbindungen überführen durch Erhitzen mit Jodnatrium, z. B. in alkoholischer Lösung (B. 18, 519), Jodkalium, trockenem Jodcalcium (B. 16, 392), ferner durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure.

Fluorverbindungen entstehen analog aus Fluorsilber und Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylenchlorid oder Jodalkyl.

5. Durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Fluor vermag Fluorkohlenstoff, CF_4 , zu entstehen.

6. *Specielle Bildungsweisen*, s. CH_3Cl , $CHCl_3$, CHJ_3 .

1. Monosubstitutionsproducte.

1. *Methylverbindungen*, CH_3X . **Chlormethyl** (Chlormethan), CH_3Cl (*Dumas* und *Peligo*t, aus CH_4O , 1836). Darstellung aus Methylalkohol, Chlorzink und Salzsäure, s. S. 70; ferner durch Destillation der Schlempe der Zuckerfabriken und Erhitzen des gebildeten salzsauren Trimethylamins, $N(CH_3)_3 \cdot HCl$, auf 360° (*Vincent*). Farbloses, ätherisch riechendes Gas. Siedepunkt -22° . In Wasser wenig löslich (4 Vol. in 1 Vol.), leichter löslich in Weingeist. Verwendung zur Kälteerzeugung, zur Extraction von Blumenparfüms, in der Farbstoffindustrie zur Methylierung von Farbstoffen. Brennt mit grün gesäumter Flamme.

Methylbromid, CH_3Br (*Bunsen* 1844 aus Kakodylverbindungen). Darstellung aus Methylalkohol, Phosphor und Brom. Siedepunkt $+4,5^\circ$, Specif. Gew. 1,73 bei 0° . Riecht wie Chlormethyl angenehm ätherisch, an Chloroform erinnernd; schmeckt brennend, und ist nur schwierig brennbar.

Methyljodid, CH_3J (*Dumas* und *Peligo*t). Darstellung aus Methylalkohol, Phosphor und Jod. Siedepunkt 44° , Specif. Gew. 2,27 bei 25° . Wird es mit der 16-fachen Menge Wasser auf 100° erhitzt, so entstehen Methylalkohol und Jodwasserstoff. Nur schwierig entzündlich.

2. *Aethylverbindungen*, C_2H_5X . **Aethylchlorid** (Chloräthan), C_2H_5Cl (*Basilius Valentinus*: „*Spiritus salis et vini*“, oder „versüsster Weingeist“). Bildung aus Aethan durch Chlor (*Schorlemmer*) s. S. 48 und 69. Darstellung nach *Groves* (1874) s. S. 71. Entsteht bei der Fabrikation des Chlorals als Nebenproduct. Leicht condensirbares Gas (Siedepunkt $+12^\circ$), das mit grün gesäumter Flamme brennt. Wirkt als lokales Anästheticum, auch im Gemenge mit Methylchlorid („Chloryl“).

Aethylbromid, C_2H_5Br (*Serullas* 1827). Darstellung aus Alkohol durch Phosphor und Brom, auch durch Bromkalium und Schwefelsäure. Brennt mit schön grüner, nicht russender Flamme, welche Bromdämpfe ausstösst. Wirkt wie Aether als Anästheticum.

Aethyljodid, C_2H_5J (*Gay-Lussac* 1815). Darstellung aus Alkohol (von 90 Proc.), Phosphor und Jod. Farblose, eigenthümlich ätherisch und etwas lauchartig riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedepunkt 72° , Specif. Gew. 1,94. In Wasser fast unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar, nur schwierig entzündlich. Wird es mit Wasser auf 100° erhitzt, so setzt es sich zu Alkohol und Jodwasserstoff um, analog Jodmethyl. Chlor verwandelt es in Chloräthyl, Brom in Bromäthyl. Am Licht scheidet es Jod aus. Verwendung zu Inhalationen bei Asthma.

Aethylfluorid, C_2H_5F . Bei -48° flüssiges Gas von ätherischem Geruch, das mit blauer Flamme brennt und Glas nicht angreift.

3. Propyl- und Isopropylverbindungen, C_3H_7X .

Von den Verbindungen C_3H_7X existiren je zwei isomere Formen, die Normal-Propyl- und die Iso-Propylverbindungen, von denen die ersteren etwas höher siedend, als die entsprechenden letzteren. Jenen kommt die Constitutionsformel $CH_3-CH_2-CH_2X$ zu wegen ihrer Darstellbarkeit aus Normal-Propylalkohol (S. 92), letztere besitzen die Constitution $CH_3-CHX-CH_3$ wegen ihrer Ableitbarkeit vom Isopropylalkohol (S. 93) und damit vom Aceton (s. d.), von Substanzen, deren Constitution leicht zu ermitteln ist.

Auch der Theorie nach sind nur diese beiden Fälle möglich, da das Propan, $CH_3-CH_2-CH_3$, nur zwei Arten von Wasserstoffatomen enthält und gegen Halogen austauschen kann, nämlich 1) sechs, welche an die beiden Endkohlenstoffatome, und 2) zwei, welche an das mittelständige Kohlenstoffatom gebunden sind.

Uebergang der normalen in die Isoverbindungen siehe S. 69.

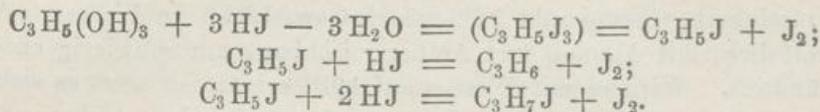
Normal-Propylchlorid, siehe S. 69 und Tabelle S. 67.

Normales Propylbromid geht bei 280° (unvollständig) in Isopropylbromid über. Desgleichen wandelt sich ersteres beim Erhitzen mit Bromaluminium direct in letzteres um; intermediär entsteht eine Aluminiumverbindung (*Kekulé-Schrötter*).

Das Normalpropyljodid entsteht aus dem zugehörigen Alkohol.

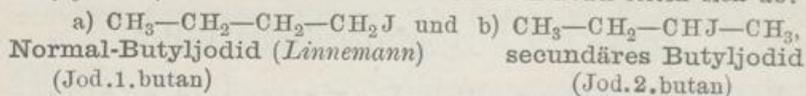
Physicalische Charaktere obiger Verbindungen s. Tab. S. 67.

Das Isopropyljodid („o. N.“ Jod.2.propan) wird dargestellt aus Glycerin, Phosphor und Jod (s. S. 71; das dort erwähnte Allyljodid ist Zwischenproduct, ausserdem entsteht Propylen):



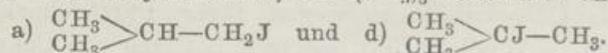
4. *Butylhalogenverbindungen*, $\text{C}_4\text{H}_9\text{X}$, existiren bereits in je vier isomeren Formen, die auch zum Theil im Siedepunkt beträchtlicher (bis 30°) unter einander differiren.

In der That lässt die Theorie die Existenz von vier Isomeren, z. B. Butyljodiden, vorhersehen. Vom Normal-Butan leiten sich ab:



dem entsprechend, dass auch in diesem Kohlenwasserstoffe zwei Arten von Wasserstoffatomen: a) an endständige und b) an mittelständige Kohlenstoffatome gebundene, vorhanden sind.

Vom Trimethylmethan, $\text{CH}\equiv(\text{CH}_3)_3$, leiten sich analog ab:



Isobutyljodid (*Wurtz*) tertiäres Butyljodid (*Butlerow*)
(Methyl.2.jod.3.propan) (Methyl.2.jod.2.propan).

Die *Constitution* dieser vier Verbindungen folgt u. A. aus derjenigen der zugehörigen vier Butylalkohole (S. 93), aus welchen sie sich durch Halogenwasserstoff (HJ) darstellen lassen.

Bezüglich der Umwandlung von a) in das Isomere b), und von c) in d) siehe S. 70. Das Isobutylbromid geht schon beim blossen Erhitzen auf 230 bis 240° in die tertiäre Verbindung über, was durch intermediäre Bildung von Butylen zu erklären ist.

Die *Isobutylverbindungen* sind am leichtesten darstellbar (aus Isobutylalkohol). Die *tertiären* zerfallen mit Wasser leicht in den zugehörigen Alkohol und Halogenwasserstoff, das Jodid schon in der Kälte. Constitution des tertiären Butyljodids s. auch S. 51.

5. Von *Isomeren* $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{X}$, z. B. Amylchlorid, sind bereits acht denkbar (sechs Amylchloride sind bekannt). Unter ihnen sind hervorzuheben Isoamylchlorid, -bromid etc., Verbindungen, die man aus Isoamylalkohol erhält, und denen man die Constitution $(\text{CH}_3)_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{X}$ (Methyl.2.Halogen.4.butan) zuschreibt.

6. Bekannt sind ferner analoge Verbindungen mit 6 bis 12 und mehr, sowie z. B. mit 16 und 30 Kohlenstoffatomen. Ein secundäres Hexyljodid (Jod.2.hexan), $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CHJ}-\text{CH}_3$, entsteht aus Mannit oder Dulcit durch Jodwasserstoff und Phosphor.

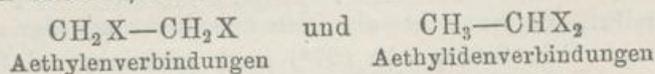
Cetylbromid und -jodid, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{J}$, sind bei mittlerer Temperatur erstarrende Flüssigkeiten.

2. Bisubstitutionsproducte.

1. *Methylenverbindungen*, CH_2X_2 . Methylenchlorid (Dichlormethan), CH_2Cl_2 , **Methylenbromid**, CH_2Br_2 , **Methylenjodid**, CH_2J_2 , sind farblose Flüssigkeiten, welche man aus den Trihalogensubstitutionsproducten durch partielle Rückwärts-substitution oder aus den Monosubstitutionsproducten durch weitere Einführung von Halogen erhält. Siehe Tabelle S. 67.

2. *Aethylen- und Aethylidenverbindungen*, $\text{C}_2\text{H}_4\text{X}_2$.

Verbindungen $\text{C}_2\text{H}_4\text{X}_2$ sind in je zwei isomeren Formen bekannt, welchen man die Constitutionsformeln:



zuschreibt.

Die *Aethylenverbindungen* entstehen aus dem Aethylen durch Addition von Halogen; sowie aus dem Glycol, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ (s. d.) durch Halogenwasserstoff oder Halogenphosphor.

Aethylenchlorid (Dichlor.1.2.äthan), $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (Oel der holländischen Chemiker, 1795). Auch aus Aethylchlorid durch Chlorirung. Siedepunkt 84° .

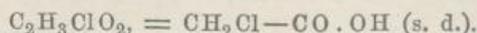
Aethylenbromid (Dibrom.1.2.äthan), $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ (*Balard*), wird dargestellt durch Einleiten von Aethylen in kaltes Brom, und hat einen chloroformartigen Geruch. Schmelzpunkt $+9^\circ$, Siedepunkt 131° , Specif. Gew. >2 . Giebt bei langem Erhitzen mit viel Wasser auf 100° oder mit Kaliumcarbonat Glycol, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$.

Aethylenjodid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2$, ist fest und leicht zersetzlich.

Diese Verbindungen geben mit alkoholischem Kali Acetylen, und gehen durch Austausch der Halogenatome gegen Hydroxyle in Glycol über. Nun wird sich für letzteres die Constitution $\text{HO}\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ aus seinen Beziehungen zu Glycolchlor-

hydrin und Monochloressigsäure ergeben. Folglich sind auch im Aethylenchlorid etc. die beiden Halogenatome an die zwei verschiedenen Kohlenstoffatome gebunden.

Speziellerer Beweis: Man kann das Aethylenchlorid (durch Austausch von Chlor gegen Hydroxyl) überführen in das auch aus Glycol durch Salzsäure entstehende Glycolchlorhydrin, $C_2H_4(OH)Cl$, und dies oxydiren zu Monochloressigsäure:



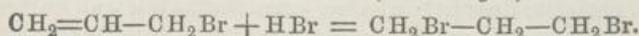
Da nun in letzterer Hydroxyl und Chlor sich an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen befinden, so muss dasselbe auch beim Glycolchlorhydrin, also bezüglich der Chloratome beim Aethylenchlorid der Fall sein.

Die *Aethylidenverbindungen*, auch *Aethidenverbindungen* genannt, entstehen aus dem Aldehyd (Paraldehyd) durch Austausch des Sauerstoffs gegen Halogen mittelst Halogenphosphor.

Aethylidenchlorid, *Aethidenchlorid* (Dichlor.1.äthan), $CH_3.CHCl_2$, wird aus Aldehyd nach S. 71, bequemer mittelst Phosgen, $COCl_2$, ($CH_3-CHO + COCl_2 = CH_3-CHCl_2 + CO_2$) dargestellt. Es entsteht als Nebenproduct bei der Chloralbereitung. Sein Siedepunkt (57°) liegt niedriger, als der des Aethylenchlorides (84°). Es ist ein Anästheticum.

3. *Propylenverbindungen*, $C_3H_6X_2$. Verbindungen dieser Zusammensetzung entstehen aus Propylen durch Halogenaddition und haben dann unsymmetrische Constitution, z. B. Propylenchlorid (Dichlor.1.2.propan), $CH_3-CHCl-CH_2Cl$ (s. Tabelle).

Ihnen isomer sind die symmetrisch constituirten sog. *Trimethylen-derivate* (entgegen ihrem Namen keine Derivate des ringförmigen „Trimethylens“), von denen das sog. Trimethylenbromid (Dibrom.1.3.propan), $CH_2Br-CH_2-CH_2Br$, synthetisch aus Allylbromid durch Addition von Bromwasserstoff entsteht (*Erlenmeyer*):



4. Tetramethylenbromid, $CH_2Br-CH_2-CH_2-CH_2Br$, S.-P. 189° ,

5. Pentamethylenbromid, $CH_2Br-(CH_2)_3-CH_2Br$, S.-P. 205° sind gleichfalls bekannt (B. 22, R. 489); desgl.

6. Hexamethylenbromid (B. 27, 216).

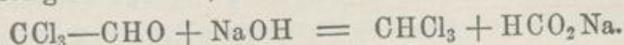
3. Trisubstitutionsproducte.

Chloroform (Trichlormethan), $CHCl_3$ (1831 *Liebig* u. *Soubeiran*, Formel festgestellt durch *Dumas* 1835).

Bildung. Aus Methan und Methylchlorid nach S. 68.

Darstellung. 1. Aus Alkohol, sowie aus Aceton durch Erwärmen mit Chlorkalk und Wasser. Aus Alkohol dürfte hierbei intermediär (durch Einwirkung von Chlor) Chloral entstehen.

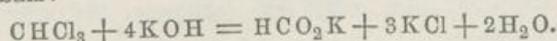
2. Aus Chloral oder Chloralhydrat (s. d.) durch Erwärmen mit wässerigen Alkalien, neben ameisensaurem Alkali:



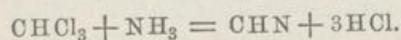
Letztere Darstellungsweise liefert das reinste Chloroform.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von eigenthümlich ätherischem Geruch und süßlichem Geschmack. In Wasser kaum löslich, unter -70° starr, bei $+61,2^\circ$ siedend. Specif. Gew. 1,527. Es löst Fette, Harze, Kautschuk, Jod (purpurfarben) etc. Es ist ein wichtiges Anästheticum (*Simpson*, Edinburg 1848).

Chromsäure führt es in Phosgen über. Kaliumamalgam bewirkt die Bildung von Acetylen. Kali zersetzt es zu ameisensaurem und salzsaurem Salz:



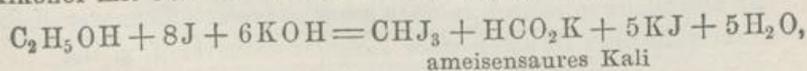
Durch Ammoniak bei Rothgluth entstehen Cyanwasserstoff und Salzsäure:



Empfindlicher *Nachweis* des Chloroforms durch die Carbylaminreaction (s. Isonitrile).

Bromoform, CHBr_3 , ist zuweilen im käuf. Brom enthalten.

Jodoform (Trijodmethan), CHJ_3 (*Serullas* 1822; Formel durch *Dumas* festgestellt). *Darstellung* durch Erwärmen von Alkohol mit Jod und Alkali oder Alkalicarbonat:



oder durch Electrolyse einer alkoholischen Jodlösung. Es entsteht auch aus Aceton, Aldehyd, Milchsäure (überhaupt aus Verbindungen, welche die Gruppe $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-C}$ oder $\text{CH}_3\text{-CO-C}$ enthalten, *Lieben*), durch Alkali und Jod.

Eigenschaften. Gelbe hexagonale Tafeln; Schmelzpunkt 119° . Enthält nur 0,25 Proc. Wasserstoff; daher wurde der Wasserstoffgehalt früher übersehen. Geruch eigenartig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wichtiges Antisepticum.

Fluoroform, CHF_3 , ist gasförmig. Bildung s. S. 72.

Methylchloroform (Trichlor.1.äthan), $\text{CH}_3\text{—CCl}_3$, das Trichlorid der Essigsäure, wirkt ebenfalls als Anästheticum.

Glycerylchlorid (Trichlor.1.2.3.propan), $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$, Trichlorhydrin, erhält man aus Glycerin und Chlorphosphor; ferner aus Allylchlorid und Chlor. S.-P. 158°.

Tribromhydrin, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_3$, ist gleichfalls bekannt; nicht hingegen die Jodverbindung $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}_3$, welche in statu nascendi, beim Versuch, sie aus Glycerin durch Jod und Phosphor darzustellen, in Allyljodid, $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$, und Jod zerfällt (s. S. 71 u. 74).

4. Höhere Substitutionsproducte.

Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4 . Siedepunkt 77°. Farblose Flüssigkeit. Darstellbar aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff und Chlor.

Tetrabromkohlenstoff, CBr_4 . Tafeln, unzersetzt siedend.

Tetrajodkohlenstoff, CJ_4 , rubinähnliche Krystalle.

Tetrafluorkohlenstoff, CF_4 , ist synthetisch aus Lampenruss und Fluor darstellbar und bildet ein farbloses, bei mässigem Druck condensirbares Gas.

Perchloräthan (Hexachloräthan), C_2Cl_6 , rhombische Tafeln von campherartigem Geruch. Schmilzt und siedet bei 185°.

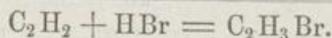
B. Halogenderivate der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Hierhin gehörige Verbindungen werden erhalten:

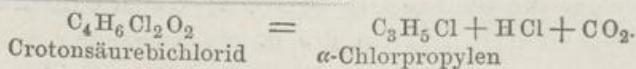
1) Aus Halogenderivaten der gesättigten Kohlenwasserstoffe durch partielle Entziehung von Halogenwasserstoff:



2) Durch unvollständige Sättigung wasserstoffärmerer Kohlenwasserstoffe mit Halogen oder Halogenwasserstoff, z. B.:



3) Aus Halogenadditionsproducten ungesättigter Säuren durch Behandlung mit Kaliumcarbonat:



4) Die Allylverbindungen $\text{C}_3\text{H}_5\text{X}$ entstehen aus Allylalkohol und Halogenwasserstoff resp. -phosphor.

Diese ungesättigten sind den entsprechenden gesättigten Substitutionsproducten sehr ähnlich, nur vermögen sie als Derivate ungesättigter Kohlenwasserstoffe noch Halogen oder Halogen-

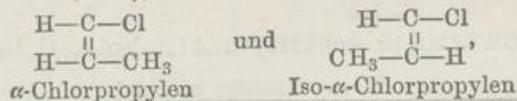
wasserstoff zu addiren, und existiren in geometrisch isomeren Modificationen. — Zu erwählen sind:

Bromäthylen (-äthen), *Vinylbromid*, C_2H_3Br , = $CH_2=CHBr$.

Allylchlorid, -bromid, -jodid (Halogen.3.Propen.1), $CH_2=CH-CH_2X$.

Diese Verbindungen sind von Wichtigkeit wegen ihrer Beziehung zu den in der Natur sich findenden Allylverbindungen, nämlich Senföl und Knoblauchöl. Das Jodid wird aus Glycerin, Jod und Phosphor (s. o.) dargestellt, und daraus mittelst Quecksilberchlorid das Chlorid.

Innen isomer sind die Propylenverbindungen, z. B. α -Chlorpropylen (Chlor.1.Propen.1), $CHCl=CH-CH_3$, welches aus Crotonsäurebichlorid nach Bildungsweise 3) entsteht. Hierbei bilden sich die beiden von der Theorie vorausgesehenen stereochemischen Isomeren (*Wislicenus*, A. 248, 281), nämlich:



welche sich durch ihre verschiedene Reactionsfähigkeit und auch etwas durch ihren Siedepunkt unterscheiden.

Ein Aehnliches gilt für homologe Verbindungen.

Perchloräthylen, C_2Cl_4 , ist eine farblose Flüssigkeit; S.-P. 121° ;

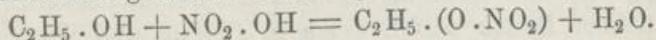
Chloracetylen (Chloräthin), C_2HCl , ein selbstentzündliches Gas.

Bromacetylen, C_2HBr , ein an der Luft entzündliches Gas, verbrennt mit purpurfarbener, stark russender Flamme.

Halogenverbindungen, welche mehrere verschiedene Halogene enthalten, sind gleichfalls bekannt.

III. Einwerthige Alkohole.

Als Alkohole bezeichnet man sauerstoffhaltige Verbindungen neutraler Reaction, welche mit Säuren ähnlich wie Basen unter Wasseraustritt zu Verbindungen zusammentreten können, welche letzteren den Salzen analog zusammengesetzt sind und „Ester“ oder „zusammengesetzte Aether“ genannt werden; z. B.:



Alkohole sind ferner durch Oxydation leicht in sauerstoffreichere resp. wasserstoffärmere Verbindungen (Aldehyde, Ketone, Säuren) überführbar, sie werden durch Halogene nicht substituirt, sondern oxydirt u. s. w.