

Piperylen, α -Methylbutadiën, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$, Siedepunkt 42° , und
Conylen, 1,4-Octadiën, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$, Siedepunkt
 126° , entstehen in analoger Weise aus Piperidin bezüglich Coniin.

Isopren, β -Methylbutadiën, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, Siedepunkt 35° , wird
 durch trockene Destillation aus dem Kautschuk erhalten. Es ist ein
Hemiterpen, und polymerisiert freiwillig in Dipenten oder weiter in
 Kautschuk.

Diallyl, 1,5-Hexadiën, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, entsteht aus Allyljodid
 und Natrium und siedet bei 59° .

5. Diacetylene, $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$.

Von den Diacetylenen beanspruchen das Dipropargyl und das Dimethyl-
 diacetylen unser Interesse, weil sie isomer sind mit dem Benzol.

Dipropargyl, $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$, aus Diallyltetrabromid und Kalilauge,
 ist eine durchdringend riechende, bei 85° siedende Flüssigkeit, welche
 8 Atome Brom zu addieren vermag.

Dimethyldiacetylen, $\text{CH}_3\cdot\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_3$, aus Allylenkupfer gewonnen,
 schmilzt bei 64° und siedet bei 130° .

B. Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Die Halogene wirken auf die gesättigten acyclischen Kohlen-
 wasserstoffe substituierend, auf die ungesättigten addierend ein.
 Bei der Substitution entsteht zunächst ein Monohalogenderivat und
 Halogenwasserstoff:

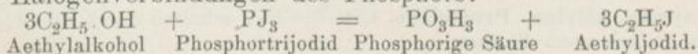


Die Reaktion schreitet aber rasch weiter, so dass praktisch
 ein Gemenge von Halogenderivaten entsteht, welches dann durch
 Fraktionierung getrennt werden muss.

Die *Monohalogensubstitutionsprodukte* der **Ethane, Halogen-
 alkyle**, welche man auch als Halogenwasserstoffsäureester der
 einwertigen Alkohole auffassen kann, entstehen bei der Ein-
 wirkung von gasförmigem Halogenwasserstoff auf die Alkohole:

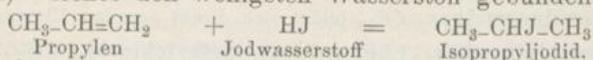


Man erhält sie ferner bei der Einwirkung der Alkohole auf
 die Halogenverbindungen des Phosphors:

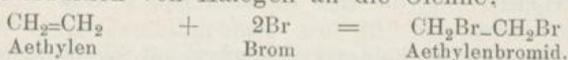


Phosphorchlorid reagiert nicht in diesem Sinne, sondern bildet Phos-
 phorigsäureester.

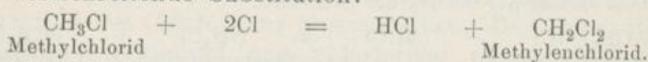
Drittens entstehen sie durch Addition von Halogenwasserstoff an Olefine. Dabei tritt das Halogen stets an das Kohlenstoffatom, welches den wenigsten Wasserstoff gebunden enthält:



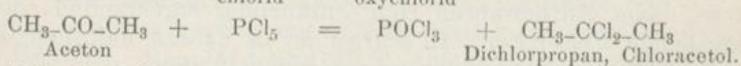
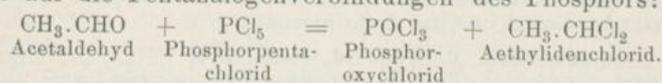
Dihalogensubstitutionsprodukte der Ethane, die Halogenwasserstoffsäureester der zweiwertigen Alkohole oder Glykole, erhält man durch Addition von Halogen an die Olefine:



Ferner entstehen sie aus den Monohalogenderivaten durch weiter fortschreitende Substitution:



Drittens entstehen sie durch Einwirkung der Aldehyde und Ketone auf die Pentahalogenverbindungen des Phosphors:



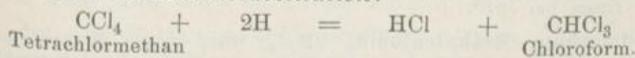
Ueber die Stellungsisomerie bei dihalogensubstituierten Ethanen vgl. S. 56.

Die *Tri-* und *Polysubstitutionsprodukte der Ethane* erhält man durch Substitution:



Meist stellt man sie nach komplizierteren Spezialmethoden dar.

Die Halogensubstitutionsprodukte der Ethane sind in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig u. s. w. Nur Methylchlorid, Methylbromid und Aethylechlorid sind gasförmig, die übrigen flüssig oder bei hohem Kohlenstoff- oder Halogengehalt fest. $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{J}$ ist fest, ebenso CBr_4 , CHJ_3 , CJ_4 und $\text{CH}_2\text{J.CH}_2\text{J}$. Spez. Gewicht und Siedepunkt steigen von der Chlor- zur Brom- und Jodverbindung. Ebenso wächst in dieser Reihenfolge die Reaktionsfähigkeit mit Silbernitrat und anderen Agentien. Die Jodverbindungen scheiden bei der Aufbewahrung Jod ab und nehmen dadurch eine bräunliche Farbe an. Naszierender Wasserstoff bewirkt *Rückwärtssubstitution*:



Die halogenärmeren Derivate brennen mit grün gesäumter Flamme, bei steigendem Halogengehalt sinkt die Brennbarkeit.

Halogenderivate des Methans.

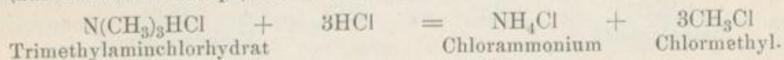
Die *Fluorderivate* sind Gase und entstehen aus Fluorsilber und Jodalkyl. **Tetrafluormethan**, CF_4 , bildet sich direkt aus den Elementen.

Monochlormethan, Chlormethyl, Methylchlorid, CH_3Cl , ist ein farbloses Gas von süßlichem Geruch, welches bei -24° siedet und bei -103° schmilzt. Man erhält es, indem man in 2 Teile siedenden Methylalkohol bei Gegenwart von 1 T. Chlorzink Chlorwasserstoff leitet:



Das Gas wird mit Kalilauge gewaschen, mit Schwefelsäure getrocknet und durch eine Kältemischung verflüssigt.

Technisch erhält man es durch Erhitzen von Trimethylaminchlorhydrat (aus Melassenschlempe) mit starker Salzsäure:

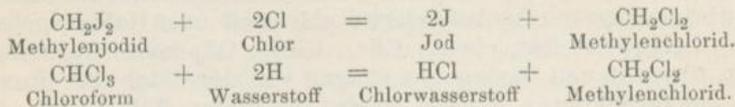


Monobrommethan, Methylbromid, Brommethyl, CH_3Br , ein farbloses, bei $+4.5^\circ$ siedendes Gas, entsteht aus Bromkalium, Methylalkohol und Schwefelsäure, ähnlich wie das Aethylbromid.

Monojodmethan, Methyljodid, Jodmethyl, CH_3J , ist eine farblose, beim Aufbewahren sich bräunende, eigentümlich süßlich riechende Flüssigkeit. In Wasser ist es nahezu unlöslich, siedet bei 43.8° und besitzt das spez. Gewicht 2,285.

10 T. Jod werden allmählich in ein abgekühltes Gemisch aus 1 T. amorphem Phosphor und 4 T. Methylalkohol eingetragen. Man lässt 24 Stunden stehen und destilliert dann unter guter Kühlung. Das Destillat wird mit verdünnter Natronlauge entsäuert und entfärbt, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und vor direktem Licht geschützt unter guter Kühlung rektifiziert.

Dichlormethan, Methylenchlorid, CH_2Cl_2 , entsteht aus Methylenjodid und Chlor oder durch Reduktion von Chloroform mit naszierendem Wasserstoff in alkalischer oder saurer Lösung:



Es ist eine farblose, chloroformähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei $40-41^\circ$ siedet und das spez. Gewicht 1,351 bei 15° besitzt. Es ist als Anaestheticum empfohlen.

Methylenbromid, CH_2Br_2 , siedet bei 98° und entsteht aus Methylbromid und Brom bei 180° .

Dijodmethan, Methylenjodid, CH_2J_2 , wird durch Reduktion von Jodoform mit Jodwasserstoff, bequemer mit arseniger Säure und Natronlauge als farblose, beim Aufbewahren sich bräunende, süßlich riechende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 3,285 (15°) erhalten, welche bei 181° siedet.

Chloroform, Trichlormethan, CHCl₃.

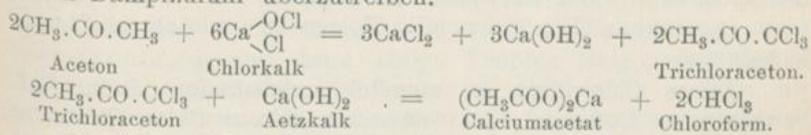
Molekulargewicht = 119,36.

Geschichtliches. Chloroform wurde 1831 von *Guthrie* (September), *Liebig* (Oktober) und *Soubeiran* (November) dargestellt. 1835 stellte *Dumas* die Zusammensetzung des Stoffes fest. In den Arzneischatz führte es 1847 *Simpson* in Edinburg ein.

Darstellung. 1. Aus Chlorkalk und Alkohol. 3 T. Alkohol, 15 T. Wasser und 4 T. Chlorkalk von 33% wirksamem Chlor werden in einer Destillierblase auf 45° erwärmt. Die Temperatur steigt dann durch die eintretende Reaktion ohne weitere Dampfzufuhr auf 70° und das entstehende Chloroform destilliert über. Gegen Ende muss der Dampf wieder angestellt werden, um den Rest des Chloroforms überzutreiben. Der Chlorkalk wirkt gleichzeitig oxydierend und chlorierend auf den Alkohol ein. Das entstandene Chloral (vergl. S. 108) wird durch den vorhandenen Aetzkalk in Calciumformiat und Chloroform gespalten:



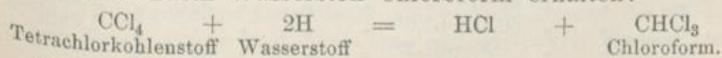
2. Aus Chlorkalk und Aceton. 275 T. Chlorkalk von 33% wirksamem Chlor werden mit 800 T. Wasser in einer Destillierblase verrührt. Man lässt nun 22 T. Aceton, gemischt mit 70 T. Wasser allmählich zufließen. Die Reaktion tritt ohne äussere Wärmezufuhr ein, nur der Rest des Chloroforms ist schliesslich durch Dampfzufuhr überzutreiben.



3. Chloralchloroform. Zu 100 T. Chloral, welche in einer Retorte im Sandbade erwärmt werden, lässt man nach und nach 150 T. Natronlauge von 15% fließen. Auch hier entsteht Natriumformiat und Chloroform, welches überdestilliert.

4. Elektrolytisches Chloroform. In einer mit Dampf geheizten emaillierten eisernen Retorte wird eine 20%ige Kochsalzlösung bei Siedehitze durch den elektrischen Strom zerlegt, wozu Bleielektroden dienen, während gleichzeitig Aceton in ununterbrochenem Strahle einfließt. Das entstandene Chloroform geht mit den Wasserdämpfen und etwas der Reaction entgangenem Aceton über und wird in einem Kühlapparat verdichtet.

5. Aus Tetrachlorkohlenstoff lässt sich durch Reduktion mit naszierendem Wasserstoff Chloroform erhalten:



Das Rohchloroform wird mit Wasser gewaschen, dann mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, bis es diese nicht mehr färbt, hierauf mit verdünnter Natriumcarbonatlösung entsäuert und nach dem Trocknen mit Chlorealcium rektifiziert.

Zur Reindarstellung von Chloroform sind zwei Verfahren in Gebrauch.

a) Das Verfahren von *Pictet* beruht auf der Krystallisation des Chloroforms bei niederen Temperaturen. Wird Handelschloroform auf -70 bis -80° abgekühlt, so krystallisiert Chloroform in farblosen, nadelförmigen Krystallen heraus. Die Verunreinigungen bleiben in der Mutterlauge. Die Krystalle werden abgeschleudert und mit dem aus ihnen erhaltenen Chloroform das Verfahren wiederholt.

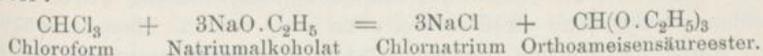
b) Das Verfahren von *Anschütz* basiert darauf, dass *Salicylid* aus einer Lösung in Chloroform mit Krystallechloroform als *Salicylidchloroform* $\left[4\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{O} \end{array} \right] + 2\text{CHCl}_3$ krystallisiert. Aus diesem Salicylidchloroform wird durch gelindes Erwärmen das Chloroform ausgetrieben und destilliert in reinem Zustande über.

Eigenschaften. Reines Chloroform ist eine farblose Flüssigkeit, welche einen eigentümlich süßlichen Geruch und Geschmack besitzt, bei $62,05^{\circ}$ unter 760 mm siedet und bei 15° das spez. Gew. 1,502 aufweist. Es schmilzt bei -62° . Es ist nicht entzündbar. Ein brennender Holzspahn verlöscht im Chloroformdampf.

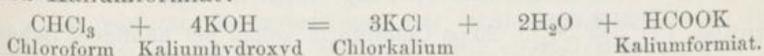
Reines Chloroform ist ziemlich unbeständig. Beim Aufbewahren an Luft und Licht entstehen daraus Chlor, Salzsäure und Kohlenoxychlorid, das auch mittels Chromsäure aus Chloroform erhalten werden kann und sich bildet, wenn Chloroformdampf mit einer Flamme in Berührung kommt. Man schränkt diese Zersetzung durch Zusatz von (etwa 1%) Alkohol und Aufbewahren in dunklen Flaschen ein. Die konservierende Wirkung des Alkohols dürfte dadurch zu erklären sein, dass er sich sofort mit den Zersetzungsprodukten verbindet und dieselben daher verhindert, katalytisch beschleunigend auf den Verlauf der Zersetzung einzuwirken. Durch den Alkoholzusatz werden spez. Gewicht und Siedepunkt des Chloroforms herabgedrückt.

Chloroform mit									
$\frac{1}{4}$	0/10	Alkohol	siedet bei	61,3	$-61,9^{\circ}$	und besitzt	das spez. Gew.	1,4974.	
$\frac{1}{2}$	"	"	"	61,07	$-61,8^{\circ}$	"	"	"	1,4936.
1	"	"	"	60,27	$-61,6^{\circ}$	"	"	"	1,4851.
2	"	"	"	59	$-61,2^{\circ}$	"	"	"	1,4702.

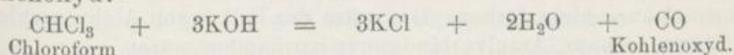
Natriumalkoholat liefert mit Chloroform Orthoameisensäureester:



Alkoholische Kalilauge erzeugt in der Wärme Chlorkalium und Kaliumformiat:

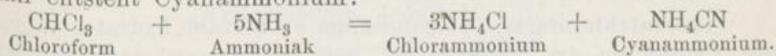


Bei Anwendung 40%iger wässriger Kalilauge entsteht Kohlenoxyd:



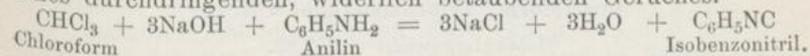
Chloroform reduziert beim Kochen *Fehlingsche* Lösung.

Beim Erwärmen mit Ammoniak und wenig alkoholischem Kali entsteht Cyanammonium:



Die Reaktion erfolgt besonders leicht bei 100° im zugeschmolzenen Rohr.

Erwärmt man eine Spur Chloroform mit etwas alkoholischer Natronlauge und einem primären Monamin, z. B. einem Tropfen Anilin, so bildet sich ein *Isonitrit*, kenntlich an dem Auftreten eines durchdringenden, widerlich betäubenden Geruches.



Löst man 0,1 gr Resorcin in 1—2 cc Wasser, fügt eine Spur Chloroform und dann einige Tropfen Natronlauge hinzu und erhitzt zum Sieden, so färbt sich die Lösung gelbrot mit grüner Fluorescenz, die namentlich beim Verdünnen hervortritt.

Löst man einige Zentigramm α - oder β -Naphtol in 1—2 cc 30%iger Kalilauge, erwärmt sie auf etwa 50° und fügt etwas Chloroform hinzu, so färbt sich die Lösung blau. Diese Reaktionen werden auch von Chloral, Bromoform, Bromal und Jodoform geliefert.

Chloroform, Chloroformium. Das officinelle Chloroform enthält etwa 1% Alkohol, der aus den oben erörterten Gründen zugesetzt werden muss. Es ist eine klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch und süßlichem Geschmack. Chloroform ist sehr wenig in Wasser löslich; es mischt sich mit Weingeist, Aether, fetten und ätherischen Oelen. Es siedet bei 60—62° und besitzt das spez. Gew. 1,485—1,489.

Durch Zersetzung entstandene Salzsäure würde bewirken, dass das mit 2 Raumteilen Chloroform geschüttelte Wasser blaues Lakmuspapier röten würde und über eine mit gleichviel Wasser verdünnte

Silbernitratlösung geschichtet, eine Trübung hervorrufen würde. Beim Schütteln von Chloroform mit Jodzinkstärkelösung würde vorhandenes freies Chlor diese bläuen oder jenes färben. Phosgen würde sich durch den Geruch, besonders nach dem Verdunsten des Chloroforms auf Filtrierpapier, erkennen lassen. Phosgen liefert ferner auf Zusatz von etwas Anilin eine Trübung durch Bildung von Diphenylharnstoff, $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$. 20 cc Chloroform sollen bei häufigem Schütteln mit 15 cc Schwefelsäure in einem 3 cm weiten, vorher mit Schwefelsäure gespülten Glase mit Glasstöpsel innerhalb einer Stunde die Schwefelsäure nicht färben. Das wäre der Fall, wenn Aethylenchlorid, gechlorte Aethane, Amylverbindungen vorhanden wären.

Chloroform Pictet und Salicylidchloroform haben vor guten Handelsmarken keine Vorzüge, dagegen den Nachteil eines wesentlich höheren Preises (Pharm. Zentralh. 1894, 11; 19).

Chloralchloroform, Chloroformium e Chloralo hydrato, ist von dem Chloroform des Arzneibuches nicht zu unterscheiden und wie dieses zu prüfen.

Chloroformwasser, Aqua Chloroformii, wird aus 1 T. Chloroform und 200 T. Wasser hergestellt.

Bromoform, Tribrommethan, CHBr_3 .

Molekulargewicht = 252,89.

Bromoform kann man analog dem Chloroform aus Alkohol oder Aceton und Bromkalk, aus Bromal und Alkali oder durch Elektrolyse einer acetonhaltigen Bromkaliumlösung erhalten. Reines Bromoform schmilzt bei $7,8^\circ$, siedet bei 151° und besitzt bei 15° das spez. Gewicht 2,904.

Darstellung. In einen mindestens 2 Liter fassenden Kolben mit langem Hals bringt man 71,5 gr Bromkalium, 150 cc Wasser und 12 gr Aceton. Man mischt dazu eine Anreibung von 60 gr Chlorkalk von 35% wirksamem Chlor mit einer genügenden Menge Wasser, fügt einige kleine Glasscherben und ein erbsengrosses Stück Paraffin hinzu, verbindet den Kolben einerseits mit einem *Liebigschen* Kühler, andererseits mit einem Dampfentwickler und destilliert im Wasserdampfstrom. Bromoform geht mit den Wasserdämpfen über und scheidet sich in der Vorlage als schwere Schicht ab. Die Masse schäumt stark. Wenn kein Bromoform mehr übergeht, lässt man auf $40-50^\circ$ abkühlen, fügt nochmals 60 gr Chlorkalk und 6 gr Aceton hinzu, destilliert wieder, lässt abkühlen und kann in dieser Weise noch zweimal obige Menge Chlorkalk und Aceton hinzufügen.

Vom Destillat trennt man das Bromoform im Scheidetrichter ab, wäscht es mit Wasser, schüttelt es dann mit konz. Schwefelsäure, wäscht es mit 10%iger Sodalösung, trocknet mit Chlorcalcium und unterwirft es nach Zusatz von etwas Mandelöl der Rektifikation aus dem Sandbad.

Zur Konservierung wird es mit 1% Alkohol versetzt.

Bromoform, Bromoformium, das alkoholhaltige officinelle Präparat, bildet eine farblose, chloroformartig riechende Flüssigkeit von süßlichem Geschmack, welche sehr wenig in Wasser, leicht in Aether und Weingeist löslich ist. Bromoform erstarrt beim Abkühlen mit Eis krystallinisch und ist bei +7° wieder völlig geschmolzen. Es siedet zwischen 148 und 150° und besitzt das spez. Gewicht 2,829—2,833.

Es ist wie das Chloroform zu prüfen.

Trijodmethan, Jodoform, CHJ_3 .

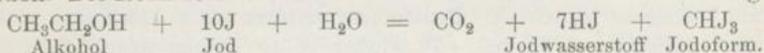
Molekulargewicht = 393,56.

Geschichtliches. Jodoform wurde 1822 von *Sérullas* entdeckt und als Jodkohlenstoff beschrieben. Seine Zusammensetzung ermittelte *Dumas* 1834. Vorschriften zur Darstellung des Jodoforms zu arzneilicher Anwendung gaben 1837 *Filhol* und *Bouchardat*. Als Wundantisepticum führte es 1880 *von Mosetig* ein. Die bactericide Wirkung ist in erster Linie auf die Zersetzungsprodukte zurückzuführen, welche durch fermentative Wirkung der Wundsekrete unter Mitwirkung der Körperwärme entstehen.

Jodoform entsteht bei der Einwirkung von Jod und Kalilauge auf Alkohol, Aldehyd, Aceton und andere Stoffe, welche die Gruppe $\text{CH}_3\cdot\text{C}$ enthalten, daher nicht aus Methylalkohol. Ein dem Chloral entsprechendes Zwischenprodukt hat man nicht isolieren können.

Darstellung. 1) 100 gr Jod werden allmählich in 320 gr erwärmte Natronlauge von 10% eingetragen, der erkalteten, farblosen Flüssigkeit 20 gr Aceton und alsdann nach und nach 100 gr gepulverten Jods zugefügt. Hierauf wird vorsichtig Natronlauge zugesetzt, bis das Jod verschwunden ist und nach dem Erkalten das gebildete Jodoform abfiltriert. Das Filtrat werde sodann noch mit 20 gr Aceton versetzt, alsdann mit Salzsäure sauer und hierauf wieder mit Natronlauge alkalisch gemacht. Letztere beiden Operationen sind so oft zu wiederholen, als durch Salzsäure noch Jodausscheidung erfolgt. Ist dieser Punkt erreicht, so kann durch vorsichtiges Einleiten von Chlor, oder durch Zusatz von Natriumhypochlorit- oder Chlorkalklösung und abermaligen Zusatz von etwas Natronlauge eine weitere Jodoformausscheidung aus dem letzten Filtrate bewirkt werden. Die gesamten Jodoformausscheidungen (circa 180 gr) sind nach dem Auswaschen aus Alkohol umzukrystallisieren.

2) Das sog. absolute Jodoform wird elektrolytisch bereitet. 60 gr Jodkalium, 20 gr Soda und 80 cc Alkohol werden mit Wasser zu 400 cc gelöst und die auf 60—65° erwärmte Lösung derartig elektrolysiert, dass man die Kathode mit einem Säckchen aus Pergamentpapier umgibt und gleichzeitig einen Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit leitet. Durch diese Vorsichtsmassregeln hindert man das an der Anode entstehende Jod, mit dem an der Kathode auftretenden Kaliumhydroxyd Jodat zu bilden. Die Reaktion verläuft dann wesentlich nach der Gleichung:

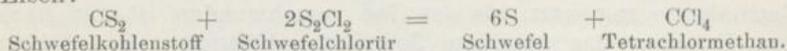


Der Jodwasserstoff wird sofort von dem vorhandenen Natriumcarbonat gebunden.

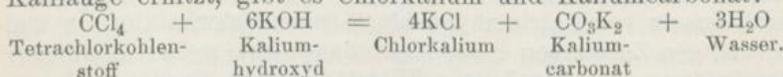
Jodoform, Jodoformium, bildet kleine, glänzende, hexagonale, fettig anzufühlende Blättchen oder Tafeln oder auch ein mehr oder minder feines krystallinisches Pulver von citronengelber Farbe, welches einen durchdringenden, safranartigen Geruch besitzt und bei 119—120° schmilzt.

Jodoform ist fast unlöslich in Wasser; es löst sich in 50 T. kaltem und ungefähr 10 T. siedendem Weingeist und in 6 T. Aether. Es ist mit den Dämpfen des siedenden Wassers flüchtig. 1 T. Jodoform soll, mit 10 T. Wasser eine Minute lang geschüttelt, ein farbloses Filtrat geben, welches durch Silbernitratlösung sofort nur opalisierend getrübt und durch Baryumnitratlösung nicht verändert wird. Dadurch sind Verunreinigungen mit Pikrinsäure, Alkalijodid und Alkalicarbonat oder Sulfat ausgeschlossen. 0,1 gr Jodoform soll sich beim Erhitzen verflüchtigen, ohne einen wägbaren Rückstand zu hinterlassen.

Berkinform = **Tetrachlormethan, Vierfach-Chlorkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff**, CCl_4 , erhält man durch Einwirken von Chlor auf Chloroform oder auf Schwefelkohlenstoff, sowie beim Behandeln von Schwefelkohlenstoff mit Schwefelchlorür und kleinen Mengen Eisen:



Tetrachlorkohlenstoff ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei -30° zu einer krystallinischen Masse erstarrt, bei $78,5^\circ$ siedet und bei 15° das spez. Gewicht 1,599 besitzt. Es dient als Lösungsmittel für viele Stoffe. Mit alkoholischer Kalilauge erhitzt, gibt es Chlorkalium und Kaliumcarbonat:



Tetrabromkohlenstoff, Tetrabrommethan, CBr_4 , bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf Bromoform im Sonnenlicht in Form glänzender, bei $92,5^\circ$ schmelzender, bei 189° siedender Tafeln.

Tetraiodkohlenstoff, Tetraiodmethan, Jodkohlenstoff, CJ_4 , wird durch Erhitzen von Tetrachlormethan mit Aluminiumjodid erhalten und krystallisiert aus Aether in dunkelroten, regulären Oktaedern.

Halogenderivate des Aethans und seiner Homologen.

Monochloräthan, Aethylchlorid, Kelen, Chelen, C_2H_5Cl , wird aus Aethylalkohol dargestellt, wie das Methylchlorid aus Methylalkohol. Es ist ein Gas, welches leicht zu einer farblosen, bei $12,5^{\circ}$ siedenden Flüssigkeit kondensierbar ist, die bei 0° das spez. Gewicht 0,921 aufweist. Es wird als Lokalanaestheticum angewendet, ebenso auch Lösungen von Chlormethyl in Chloraethyl, die als *Coryl, Anestyle, Anaesthol* in den Handel kommen. Die Anwendung dieser Mittel erfordert bei künstlicher Beleuchtung wegen der Feuergefährlichkeit die grösste Vorsicht.

Monobromäthan, Aethylbromid, $CH_3 \cdot CH_2Br$.

Molekulargewicht = 109,01.

Bromäthyl kann wie das Monobrommethan aus 1 T. amorphem Phosphor, 6 T. Alkohol und 6 T. Brom erhalten werden. Das für therapeutische Zwecke bestimmte Präparat wird, um es frei von Phosphorverbindungen zu erhalten, auf folgendem Wege dargestellt:

Zwölf T. gepulvertes Bromkalium werden allmählich mit einem erkalteten Gemisch von 12 T. Schwefelsäure und 7 T. Weingeist vom spez. Gew. 0,816 versetzt und die Mischung der Destillation aus dem Sandbade unterworfen. Das Destillat schüttelt man zuerst mit dem gleichen Raumeil Schwefelsäure, um den nebenproduktlich entstandenen Aether zu entfernen, wäscht sodann das Bromäthyl mit Pottaschelösung (1 = 20), entwässert es mit Chlorcalcium und destilliert es aus dem Wasserbade.

Aethylbromid, Aether bromatus, ist eine klare, farblose, stark lichtbrechende, angenehm ätherisch riechende, neutrale, in Wasser unlösliche, in Weingeist und Aether lösliche Flüssigkeit. Es siedet bei $38-40^{\circ}$ und besitzt das spez. Gew. 1,453—1,457.

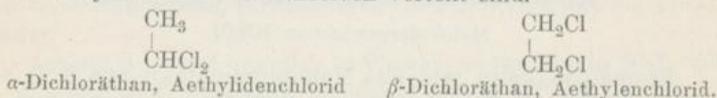
5 cc Schwefelsäure sollen, mit 5 cc Aethylbromid in einem 3 cm weiten, vorher mit Schwefelsäure gespülten Glase mit Glasstöpsel geschüttelt, binnen einer Stunde nicht gelb gefärbt werden (fremde Bromverbindungen). Schüttelt man 5 cc Aethylbromid mit 5 cc Wasser einige Sekunden lang, hebt von dem Wasser sofort 2,5 cc ab und versetzt sie mit 1 Tropfen Silbernitratlösung, so soll die Mischung mindestens 5 Minuten lang klar bleiben, andernfalls dürfte Bromwasserstoff als Verunreinigung vorhanden sein.

Monojodäthan, Jodäthyl, Aethyljodid, Aether jodatus, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{J}$, wird entsprechend dem Monojodmethan aus 1 T. amorphem Phosphor, 5 T. absolutem Aethylalkohol und 10 T. Jod dargestellt.

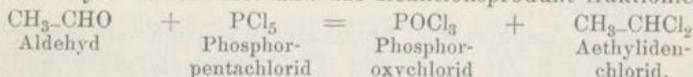
Aethyljodid ist eine klare, farblose, neutrale Flüssigkeit von eigentümlichem, ätherischem Geruch, kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es siedet zwischen $71-72^\circ$ und besitzt das spez. Gewicht 1,93—1,94.

Werden 2 cc Aethyljodid mit 2 cc Wasser und 1 cc rauchender Salpetersäure geschüttelt, so entsteht alsbald eine rote Färbung; Identität durch Jodabscheidung. Mit dem gleichen Raunteil Aethyljodid geschütteltes Wasser darf durch Silbernitratlösung nicht sofort getrübt werden: Jodwasserstoff.

Die Dihalogensubstitutionsprodukte des Aethans sind in zwei Stellungsisomeren existent, als α -Verbindung, bei der die Halogenatome an demselben Kohlenstoffatom stehen, und als β -Verbindung, bei der sie symmetrisch an denselben verteilt sind.



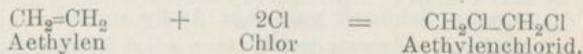
α -Dichloräthan, Aethylidenchlorid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl}_2$, entsteht, wenn man zu 100 T. Phosphorpentachlorid unter Eiskühlung allmählich 22—23 T. Paraldehyd fließen lässt und das Reaktionsprodukt fraktioniert.



Aethylidenchlorid ist eine klare, farblose, flüchtige, neutrale Flüssigkeit, welche dem Chloroform ähnlich riecht, süßlich schmeckt, bei 60° siedet und das spez. Gewicht 1,181—1,182 besitzt. Kaum in Wasser löslich, löst es sich leicht in Weingeist und in Aether und brennt mit grünesäumter russender Flamme. Beim Schütteln mit dem gleichen Raunteil Schwefelsäure wird diese bald braun gefärbt. *Fehlingsche* Lösung reduziert es nicht.

Enthält das Aethylidenchlorid freie Salzsäure, so wird damit geschütteltes Wasser blaues Lakmuspapier röten und durch Silbernitratlösung getrübt werden.

β -Dichloräthan, Aethylenchlorid, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, **Elaylchlorid**, entsteht durch direkte Vereinigung gleicher Volumina Aethylen und Chlor:



Aethylenchlorid ist eine klare, farblose, flüchtige, neutrale Flüssigkeit, welche dem Chloroform ähnlich riecht, süßlich schmeckt, bei $85-86^\circ$ siedet und das spez. Gew. 1,27 besitzt. In Wasser ist es kaum

löslich, in Weingeist und Aether löst es sich leicht. Angezündet, verbrennt es mit grünesäumter russender Flamme unter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Gegen konz. Schwefelsäure ist es indifferent, *Fehlingsche* Lösung wird nicht reduziert. Es ist wie Aethylidenchlorid zu prüfen.

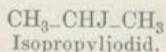
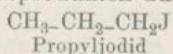
Aethylidenbromid, $\text{CH}_3\text{-CHBr}_2$, aus Aldehyd und PCl_5Br_2 , siedet bei 110° . Spez. Gew. 2,1.

Aethylenbromid, $\text{CH}_2\text{Br-CH}_2\text{Br}$, erhalten durch Einleiten von Aethylen in gekühltes, mit einer Wasserschicht überdecktes Brom, erstarrt bei $+9^\circ$, siedet bei 131° , und besitzt bei 20° das spez. Gew. 2,179.

Aethylidenjodid, $\text{CH}_3\text{-CHJ}_2$, aus Acetylen und Jodwasserstoff, siedet bei 127° .

Aethylenjodid, $\text{CH}_2\text{J-CH}_2\text{J}$, aus Aethylen, Jod und Aethylalkohol, schmilzt bei 81° .

Bei dem Propan treten Isomere schon bei den Monohalogen-substitutionsprodukten auf:



Die Siedepunkte der wichtigeren Halogenalkyle sind die folgenden:

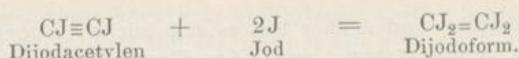
Propylchlorid	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$	46°	C.
Propylbromid	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Br}$	70°	"
Propyljodid	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{J}$	102°	"
Isopropylchlorid	$\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_3$	36°	"
Isopropylbromid	$\text{CH}_3\text{-CHBr-CH}_3$	59°	"
Isopropyljodid	$\text{CH}_3\text{-CHJ-CH}_3$	89°	"
N. Butyljodid	$\text{C}_4\text{H}_9\text{J}$	130°	"
Sec. "	"	$117,5^\circ$	"
Iso-	"	120°	"
Tert. "	"	99°	"
N. Amyljodid	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{J}$	152°	"
Iso-	"	148°	"
N. Hexyljodid	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{J}$	180°	"
Sec. "	"	167°	"
N. Heptyljodid	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{J}$	203°	"
N. Oktyljodid	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{J}$	225°	"
Cetyljodid, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{J}$,		schmilzt bei 22° .	

Halogenderivate der Olefine und Acetylene.

Monochloräthylen, Vinylchlorid, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, entsteht als Gas aus Aethylenchlorid und alkoholischer Kalilauge, das leicht zu einer bei -18° siedenden Flüssigkeit verdichtbar ist.

Monobromäthylen, Vinylbromid, $\text{CH}_2=\text{CHBr}$, entsteht ebenso aus Aethylenbromid und siedet bei $+16^\circ$.

Tetrajäodäthylen, Dijodoform, $\text{CJ}_2=\text{CJ}_2$, entsteht beim Behandeln von *Dijodacetylen* mit einer wässrigen Jodjodkaliumlösung. Besser löst man das Dijodacetylen in Schwefelkohlenstoff und fügt die berechnete Menge Jod, gelöst in Schwefelkohlenstoff, hinzu:



Der Schwefelkohlenstoff wird abdestilliert und das zurückbleibende Dijodoform aus siedendem Benzol, besser aus Toluol, umkrystallisiert.

Tetraiodäthylen bildet prismatische, gelb gefärbte Nadeln, welche bei 187° schmelzen. In Wasser unlöslich, lösen sie sich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzin. Am Lichte bräunt sich Dijodoform und nimmt einen eigentümlichen Geruch an. Konzentrierte Schwefelsäure greift es selbst in der Siedehitze nicht an. Alkoholische Kalilauge spaltet das Jod als Jodkalium ab, so dass man es in dieser Lösung titrimetrisch nach *Volhard* oder gewichtsanalytisch bestimmen kann. Es ist als Ersatz des Jodoforms empfohlen.

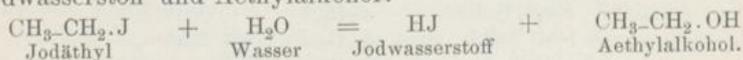
Vom Propylen, $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2$ leiten sich 3 Isomere ab:

1. **α -Chlorpropylen**, $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CHCl}$, aus Propylidenchlorid, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl}_2$ und alkoholischer Kalilauge. Das Propylidenchlorid entsteht aus Phosphorpentachlorid und Propionaldehyd.
2. **β -Chlorpropylen**, $\text{CH}_3\text{-CCl}=\text{CH}_2$, aus Chloracetol, $\text{CH}_3\text{-CCl}_2\text{-CH}_3$ und alkoholischer Kalilauge. Das Chloracetol erhält man aus Phosphorpentachlorid und Aceton.
3. **γ -Chlorpropylen**, **Allylchlorid**, $\text{CH}_2\text{Cl-CH}=\text{CH}_2$, wird bei den *Akrylverbindungen* betrachtet werden.

Dijodacetylen, $\text{CJ} \equiv \text{CJ}$, entsteht bei der Einwirkung einer ätherischen Jodlösung auf Acetylsilber oder auf Calciumcarbid. Es ist das Ausgangsmaterial für die Darstellung des Dijodoforms.

C. Alkohole.

Wenn man Jodäthyl mit vielem Wasser kocht, so entsteht Jodwasserstoff und Aethylalkohol:



Dass in der Tat dem Alkohol diese, und nicht die zweite für $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ noch mögliche Strukturformel $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ zukommt, folgt aus seinem Verhalten gegen Natrium und gegen Phosphortribromid.

Ein Grammmolekül Alkohol entwickelt mit Natrium ein Grammatom Wasserstoff, selbst bei Ueberschuss von Natrium nie mehr, dabei entsteht Natriumalkoholat, welches mit Wasser Natriumhydroxyd und Alkohol liefert:

