

Molassenflora.	Oeningen	Parschlg.	Niederrh.	Radoboj.	Sotzka.	Vicentino
<i>Juglans elaeoides</i>	—	P.	—	—	—	—
<i>J. deformis</i> (Swoszowice)	—	—	—	—	—	—
<i>Rhus stygiae</i>	—	—	—	R.	—	V.
<i>R. Pyrrhae</i>	O.	—	N.	R.	—	—
<i>Protamyris eocenic</i>	—	—	—	—	S.	—
<i>Pyrus troglodytarum</i>	—	—	—	R.	—	V.
<i>P. minor</i>	—	P.	—	R.	S.	V.
<i>Cassia Berenices</i>	—	—	—	—	S.	V.
<i>C. ambigua</i> (Wien)	—	P.	—	R.	—	—
<i>Phaseolites orbicularis</i>	—	P.	—	R.	S.	—
<i>Podocarpium Knorrii</i>	O.	P.	—	—	—	—
	49	44	40	30	25	16

Hans Landolt. — Ueber Bildung von Jodäthyl durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf Essigäther.

Die Bildung von Jodäthyl durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf Weingeist geht so leicht von Stat- ten, dass es möglich schien, auf diesem Wege den Sauer- stoff in andern Aethyloxydverbindungen ebenfalls durch Jod substituiren zu können. Es wurde hierzu essigsau- res Aethyloxyd gewählt, und dabei auf die nämliche Weise verfahren, wie bei der Darstellung des Jodäthyls. In reinem Essigäther wurde Jod gelöst, die Lösung in einem Kolben mit etwas Phosphor bis zum Schmelzen desselben erwärmt, und hierauf so lange geschüttelt, bis eine Entfärbung eintrat. Man goss sodann die Flüssig- keit ab, brachte sie, nachdem zuvor eine neue Quantität Jod in derselben gelöst worden war, wieder auf den

Phosphor zurück, und wiederholte dieses so lange, als noch Jod aufgenommen wurde. Die dunkel gefärbte Flüssigkeit wurde nach einigem Stehen mit Wasser versetzt und damit destillirt, das Destillat sodann mit Wasser geschüttelt, wieder damit destillirt und zuletzt über Chlorcalcium rectificirt.

Das erhaltene Destillat stellte eine ganz dem Jodäthyl ähnliche, farblose, schwere, sehr bewegliche Flüssigkeit von ätherischem Geruch und brennendem Geschmacke dar. Nach einiger Zeit färbte sie sich röthlich; in Wasser war sie beinahe unlöslich, liess sich dagegen leicht mit Weingeist, Aether und Essigäther vermischen. — Sie wurde einer fractionirten Destillation unterworfen, und dabei das Uebergehende in 3 Portionen aufgefangen.

I. Portion. Siedpunkt 66° . Spec. Gew. 1,890.
Die Analysen gaben im Mittel:

C 24,98 %; H 5,17 %; Jd 56,29 %; O 13,56 %.

II. Portion. Siedpunkt $66^{\circ}, 5-68^{\circ}$; Spec. Gew. 1,895.

Analyse: C 23,65 %; H 5,44 %; Jd 56,58 %; O 14,33 %.

III. Portion. Siedpunkt $68^{\circ}, 5-70^{\circ}$. Spec. Gew. 1,920.

Jodgehalt: 57,09 %.

Diese Flüssigkeit erwies sich hiernach als ein Gemisch von Jodäthyl mit essigsauerm Aethyloxyd. Es wurde dieselbe nun dadurch von dem beigemengten Essigäther zu befreien versucht, dass man sie mehrere Male in Weingeist auflöste, durch Wasser wieder niederschlug, und sie nachher anhaltend mit erneuerten Portionen Wasser wusch. Hierauf wurde sie über Chlorcalcium rectificirt, und einer fractionirten Destillation unterworfen.

I. Portion. Siedpunkt $70^{\circ},5$.

Jodgehalt: $72,19\%$.

II. Portion. Siedpunkt 71° .

Analysen: C $18,48\%$; H $4,04\%$; } Jd $74,65\%$; O $3,83\%$.
C $18,56\%$; H $3,96\%$; }

III. Portion. Siedpunkt $71-74^{\circ}$.

Jodgehalt: $76,50\%$.

Aus diesen Analysen ergab sich, dass man es immer noch mit einem Gemenge zu thun hatte, welches auf 6 At. Jodäthyl nahezu 1 At. essigsäures Aethyloxyd enthielt. Es wurde nun die Flüssigkeit nochmals mit Jod und Phosphor behandelt, und hierauf wie oben gereinigt. Die Analysen des erhaltenen Destillates gaben sodann im Mittel: C $18,06\%$; H $3,95\%$; Jd $76,03\%$; O $1,96\%$, und es ergibt sich hieraus, dass darin Jodäthyl und Essigäther im Verhältniss von 8 At. zu 1 At. gemengt vorkamen.

Eine weitere Behandlung dieser Flüssigkeit wurde nicht mehr vorgenommen, es unterliegt aber keinem Zweifel, dass zuletzt aller Essigäther in Jodäthyl hätte übergeführt werden können.

Da, wie aus diesen Versuchen hervorgeht, durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf essigsäures Aethyloxyd nur Jodäthyl gebildet wird, so war noch zu untersuchen, ob dabei Essigsäure frei werde. Der Versuch bestätigte das vollkommen. Eine neue Quantität von etwas wasserhaltigem Essigäther wurde mit Jod und Phosphor behandelt, hierauf sogleich mit Wasser geschüttelt um die Essigsäure aufzunehmen, und die vom ausgeschiedenen Jodäthyl abgegossene, stark sauer reagirende wässrige Flüssigkeit mit Kali neutralisirt. Beim Abdampfen wurde eine zerfliessliche Salzmasse erhalten, welche bei der Destillation mit Schwefelsäure eine nicht unbeträcht-

liche Quantität von Essigsäure, und beim Erhitzen mit arseniger Säure den bekannten Kakodylgeruch gab.

Es erfolgt demnach die Bildung des Jodäthyls auf dem angegebenen Wege dadurch, dass nur das Aethyl-oxyd des Essigäthers die Zersetzung erleidet, indem durch den Phosphor der Sauerstoff derselben entzogen wird, und Jod an seine Stelle tritt, während Essigsäure unverändert abgeschieden wird. Diese Entstehung von Jodäthyl unterscheidet sich hernach wesentlich von derjenigen, welche bei Einwirkung von Jod und Phosphor auf Weingeist erfolgt, bei der wie bekannt, zuerst das Hydratwasser des Weingeists in phosphorige Säure und Jodwasserstoffsäure übergeführt wird, welche letztere sich dann mit dem Aethyl-oxyd in Jodäthyl und Wasser umsetzt. Eine Bildung von Jodwasserstoffsäure wird bei der Einwirkung von Jod und Phosphor auf wasserfreien Essigäther nur in geringem Maasse beobachtet.

B e r i c h t i g u n g .

In meiner Abhandlung über das Stibmethylum ist irrthümlich angegeben, dass das Jodstibmethylum durch den elektrischen Strom auf die Weise zerlegt werde, dass sich Jod und Sauerstoff am negativen Pole ausscheiden, am positiven Pole dagegen eine reichliche Entwicklung eines antimonhaltigen Gases eintrete. Hierbei ist zu berichtigen, dass die Benennungen positiv und negativ gewechselt werden müssen; alles andere bleibt aber unverändert.

Hs. Landolt.
