

Ueber

Aethylidenchlorür und Aethylidenbromür
verschiedenen Ursprungs.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der hohen philosophischen Facultät

der

Universität Zürich,

vorgelegt von

James J. Fronheiser

aus Pennsylvanien.

(Mit einer lithographischen Tafel.)

Gießen, 1873.

Druck von Wilhelm Keller.

Ueber
Aethylidenchlorür und Aethylidenbromür
verschiedenen Ursprungs.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der hohen philosophischen Facultät

der

Universität Zürich,

vorgelegt von

James J. Fronheiser

aus Pensylvanien.

(Mit einer lithographischen Tafel.)

Gießen, 1873.

Druck von Wilhelm Keller

Seitdem Liebreich die anästhesirende Wirkung des Aethylidenchlorürs kennen gelehrt hat, findet dasselbe eine ausgedehnte Anwendung in der Heilkunde und dürfte das Chloroform sogar verdrängen, vor dem es sich durch seine gröfsere Resistenz vortheilhaft auszeichnet. Da es bei der Darstellung des Chlorals als Nebenproduct auftritt und dieses Präparat in grossem Mafsstab in den Fabriken erzeugt wird, so kann man es als ziemlich sicher annehmen, dafs der weitaus gröfste Theil des jetzt im Handel vorkommenden Aethylidenchlorürs bei der Fabrikation des Chlorals gewonnen ist.

Wenn man nun bedenkt, dafs es nach den Untersuchungen von Krämer *) nicht leicht zu sein scheint, aus den Nebenproducten der Chloralfabrikation reines Aethylidenchlorür abzuscheiden, so schien es vom medicinisch-pharmaceutischen Standpunkt aus als sehr wünschenswerth, die im Handel vorkommenden Präparate bezüglich ihres Gehalts an Aethylidenchlorür einer näheren Untersuchung zu unterwerfen und wo möglich eine Methode zu ermitteln, welche es gestattet die Beimengungen zu beseitigen.

*) Berichte der deutsch. chem. Ges. **3**, 257,

Es mußte zunächst versucht werden, mit Hülfe der in neuerer Zeit von Linnemann *) vervollkommeneten Methode der fractionirten Destillation unter Anwendung von Platindrahtnetzaufsätzen aus der Handelswaare reines Aethylidenchlorür abzuscheiden.

Das mir zur Untersuchung dienende Präparat, von E. Merck in Darmstadt bezogen, wurde mittelst der Linnemann'schen Vorrichtung destillirt und in folgende Fractionen getrennt :

Siedepunkt bei 720 MM.

1. 53°—56°	11,33 pC.
2. 56°—60°	63,85 pC.
3. 60°—65°	20,65 pC.
4. 65°—70°	2,35 pC.
5. über 70°	1,15 pC.

Die erhaltenen 4 ersten Fractionen zeigten bei 0° folgende spec. Gewichte :

1. = 1,188. 2. = 1,220. 3. = 1,238. 4. = 1,258.
Reines Aethylidenchlorid besitzt, wie ich später fand, bei 0° ein spec. Gewicht von 1,1994.

Aus diesen Bestimmungen geht als unzweifelhaft hervor, daß das vorliegende Präparat ein Gemenge verschiedener Substanzen war.

Um über deren Natur einigen Aufschluß zu erhalten und zugleich über die Menge vorhandenen Aethylidenchlorürs einen Anhaltspunkt zu gewinnen, wurden das ursprüngliche Präparat und die verschiedenen Fractionen auf ihren Chlorgehalt untersucht.

*) Ann. Chem. Pharm. **160**, S. 195.

1. 0,3380 Grm. Substanz gaben 0,9628 AgCl und 0,0100 Ag. Daraus berechnet sich ein Chlorgehalt von 71,41 pC.
2. 0,2533 Grm. Substanz gaben 0,7322 AgCl und 0,0108 Ag, entsprechend 72,51 pC. Cl.
3. 0,2539 Grm. Substanz gaben 0,7355 AgCl und 0,0120 Ag, entsprechend 73,40 pC. Cl.
4. 0,3228 Grm. Substanz gaben 0,8434 AgCl und 0,0092 Ag, entsprechend 73,98 pC. Cl.
5. 0,2488 Grm. Substanz gaben 0,7153 AgCl und 0,0104 Ag, entsprechend 74,01 pC. Cl.

In der Hauptmenge Nr. 3 wurde außerdem noch Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt :

0,2865 Grm. Substanz lieferten $0,2467 \text{ CO}_2 = 0,06729 \text{ C}$, und $0,1120 \text{ H}_2\text{O} = 0,0126 \text{ H}$; in Procenten also 23,48 pC. C und 4,34 pC. H.

Aus den Untersuchungen von Krämer geht nun hervor, dafs die Nebenproducte bei der Fabrikation des Chlorals aus Aethylidenchlorür, Aethylchlorür, Aethenchlorür, Monochloräthenchlorür, Dichloräthylen und hochsiedenden Chlorüren bestehen. Nach den oben mitgetheilten Resultaten konnten von dem Aethylchlorür und Dichloräthylen nur Spuren vorhanden sein, da der Siedepunkt des ersteren bei 12° , der des letzteren bei 37° liegt. Auch Aethenchlorür konnte wegen seines beträchtlich höheren Siedepunkts (85°) nur in sehr geringer Menge zugegen sein. Es war deshalb nur noch möglich, dafs das von mir untersuchte Präparat eine im Siedepunkt von dem Aethylidenchlorür nicht sehr verschiedene, jedoch chlorreichere Verbindung enthielt.

Schon die Art der Gewinnung des Aethylidenchlorürs aus den Nebenproducten von der Darstellung des Chlorals mußte auf den Gedanken führen, daß diese Verbindung Chloroform sein könne.

Es wurde deshalb eine Probe der Fraction 56—60° nach dem Vorschlag von A. W. Hofmann mit weingeistigem Kali und Anilin versetzt; sofort gab sich der charakteristische Geruch des Isonitrils zu erkennen. Auch die übrigen Fractionen zeigten dasselbe Verhalten, so daß an der Gegenwart von Chloroform kaum noch gezweifelt werden konnte.

Es handelte sich nun zunächst darum, eine Methode aufzufinden, welche das Chloroform zu entfernen gestattet und gleichzeitig erlaubt die Menge des reinen Aethylidenchlorürs in dem käuflichen Präparat wenigstens annähernd zu bestimmen.

Im Hinblick auf die Resistenz, welche das Aethylidenchlorür nach den Angaben von Regnault gegen alkoholisches Kali zeigt, andererseits die leichte Zersetzbarkeit des Chloroforms durch das genannte Reagens, wurde versucht, die folgende Methode zur Anwendung zu bringen.

100 Grm. käufliches Aethylidenchlorür wurden mit einer starken Lösung von Kali in Alkohol gemischt. Es schied sich unter Erwärmen alsbald Chlorkalium ab. Die Mischung wurde so lange am aufsteigenden Kühler gekocht, bis eine herausgenommene Probe mit weingeistigem Kali und Anilin keine Reaction auf Chloroform mehr zeigte. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbad abdestillirt, das Destillat mit Wasser versetzt und das

abgeschiedene Oel mit Chlorcalcium getrocknet. Schliesslich wurde letzteres über metallisches Natrium destillirt zur Entfernung jeder Spur von Feuchtigkeit.

Bei der Destillation begann die Flüssigkeit bei 50° zu sieden, bis 55° waren nur wenige Tropfen übergegangen; weitaus der grösste Theil destillirte zwischen den Temperaturen 55 und 56° unter 715 MM. Druck. Bei 57° war nur eine sehr geringe Menge im Destillationsgefäß zurückgeblieben.

Das zwischen 55 und 56° übergegangene Destillat wog $84,5$ Grm. oder $84,5$ pC. des Rohproductes.

Die Analyse desselben gab folgende Zahlen :

$0,1881$ Grm. Substanz lieferten $0,5351$ AgCl und $0,0096$ Ag, entsprechend $71,71$ pC. Cl.

$0,3246$ Grm. Substanz lieferten bei der Verbrennung $0,2880$ $\text{CO}_2 = 24,20$ pC. C, und $0,1192$ $\text{H}_2\text{O} = 4,07$ pC. H.

	Berechnet		Gefunden
C ₂	24	24,24	24,20
H ₁	4	4,04	4,07
Cl ₂	71	71,72	71,71
	99	100,00.	

Die analysirte Flüssigkeit hatte bei 0° ein spec. Gewicht von $1,1994$ *), während das gleich zusammengesetzte Aethenchlorür nach Pierre **) ein solches von $1,2803$ bei 0° besitzt.

*) Bei 19° ein spec. Gewicht von $1,1771$.

) Ann. Chem. Pharm. **80, 125.

Es unterliegt sonach keinem Zweifel, daß die untersuchte Flüssigkeit Aethylidenchlorür im Zustand vollkommener Reinheit ist und daß man also mit Hülfe der angewendeten Methode das käufliche Aethylidenchlorür zu reinigen im Stande ist.

Um noch weitere, durch Zahlen ausdrückbare Belege für die Anwesenheit des Chloroforms in dem Rohproduct zu gewinnen, habe ich in dem Salzurückstand von der Behandlung mit alkoholischem Kali Ameisensäure nachgewiesen.

Die nach dem Abdestilliren des Alkohols und des Aethylidenchlorürs im Kolben verbliebene Masse wurde mit Salzsäure genau neutralisirt, zur Trockne verdampft, mit absolutem Alkohol ausgezogen und die Lösung vom Chlorkalium abfiltrirt. Hierbei löste sich das ameisensaure Kali auf, der Alkohol wurde abdestillirt, die trockne Masse noch mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und so vom größten Theil des Chlorkaliums befreit.

Zum Nachweis der Ameisensäure dienten folgende Reactionen: Salpetersaures Silber gab einen weißen Niederschlag; beim Kochen Abscheidung von Metall; eben so Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag, der sich beim Kochen unter Abscheidung von metallischem Quecksilber zersetzte.

Trotz mehrfachen Umkrystallisirens aus absolutem Alkohol konnte jedoch das ameisensaure Salz nicht vollständig chlorfrei erhalten werden; deshalb wurde zur Abscheidung der Ameisensäure das Salz mit Schwefelsäure destillirt, das Destillat mit kohlensaurem Blei gekocht und abfiltrirt. Aus der kochenden Lösung schied

sich beim Erkalten ameisensaures Blei aus, das bei 100° getrocknet und zu einer Bleibestimmung verwendet wurde.

0,7401 Grm. Substanz gaben 0,5151 PbO, entsprechend 69,59 pC.; die Berechnung verlangt 69,69 pC.

Wenn man nun annimmt, daß das käufliche Aethylidenchlorür nur Chloroform und $C_2H_4Cl_2$ enthält und frei ist von Aethylchlorür und anderen Chlorverbindungen, was nach den beobachteten Siedepunkten sehr wahrscheinlich ist, so läßt sich aus dem Chlorgehalt des Präparats der Procentgehalt an Chloroform berechnen.

Da Aethylidenchlorür 71,72 pC. Chlor enthält, so maßt 1,4 pC. des in dem Rohproduct gefundenen höheren Chlorgehalts von 73,1 pC. dem Chloroform zugeschrieben werden. Mit Zugrundelegung des Chlorgehaltes von 88,9 pC. Cl im Chloroform und von 71,7 pC. im Aethylidenchlorür lassen sich die Mengenverhältnisse der beiden Verbindungen leicht berechnen, denn :

$$x \cdot \frac{71,7}{100} + y \cdot \frac{88,9}{100} = 73,1.$$

$$x + y = 100, x = 100 - y.$$

$$\text{Daraus } 71,7 - 0,717 y + 0,889 y = 73,1.$$

$$0,172 y = 1,4. y = 8,14.$$

$$x = 91,86.$$

Die Rechnung ergibt, daß in 100 Theilen des käuflichen Aethylidenchlorürs 91,86 $C_2H_4Cl_2$ und 8,14 pC. Chloroform enthalten sind. Da nun von den 91,86 pC. $C_2H_4Cl_2$ 84,5 pC. als reines Aethylidenchlorür gewonnen worden sind, jedenfalls aber bei der Reinigung

desselben, besonders beim Abscheiden mit Wasser durch Gelöstbleiben in verdünntem Alkohol Verluste stattgefunden haben, so ist wohl die Menge des im käuflichen Aethylidenchlorür enthaltenen Aethenchlorürs zu höchstens 2—3 pC. anzunehmen.

Ich hatte anfänglich meine Arbeit über das Aethylidenchlorür nur vom medicinisch-pharmaceutischen Standpunkt aus begonnen und beabsichtigte die verschiedenen Anästhetica des Handels einer ähnlichen Untersuchung zu unterwerfen. Durch die gleichzeitig in Ausführung begriffene Untersuchung des Herrn Dr. Bunte über die Producte der Einwirkung von schwefligsauren Alkalien auf Aethylidenchlorür wurde ich veranlaßt, jenen Standpunkt zu verlassen und meine Arbeit in einer wissenschaftlicheren Richtung fortzusetzen.

Ich habe oben angegeben, daß das aus dem käuflichen Präparat abgeschiedene reine Aethylidenchlorür bei einem Barometerstand von 713 MM. einen Siedepunkt von 55—56° zeigte. Vergleicht man damit die Angaben anderer Chemiker, welche sich mit der Untersuchung des Aethylidenchlorürs beschäftigt haben, so findet man zum Theil nicht unerhebliche Unterschiede.

So giebt Regnault *), der Entdecker des Monochloräthylchlorürs, den Siedepunkt desselben zu 64° an, eben so Pierre **), während Krämer ***), der das Aethylidenchlorür in neuerer Zeit aus den Neben-

*) Ann. Chem. Pharm. **33**, 310.

) Daselbst **80, 125.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft III, 259.

producten der Chloralfabrikation abschied, den von Beilstein *) angegebenen Siedepunkt bei 60° gefunden hat. Nach neueren Angaben von Wolters **) soll das nach der Methode von Regnault dargestellte Aethylidenchlorür bei 65° sieden. Städel ***) hatte früher den Siedepunkt des Aethylidenchlorürs bei 64° gefunden, in neuerer Zeit giebt er ihn zu 59° an †). Der von Würtz ††) bei seinem aus Aldehyd und Phosphor-pentachlorid erhaltene, sowie von Geuther †††) bei dem auf gleiche Weise dargestellten und bei dem Monochloräthylchlorür beobachtete Siedepunkt von 58° resp. 57° liegt dem von mir beobachteten noch am nächsten.

Wiewohl die verschiedenen Siedepunktsbestimmungen bei verschiedenem Atmosphärendruck gemacht sind, so lassen sich doch die in einigen Fällen zu Tag tretenden ziemlich bedeutenden Unterschiede nicht allein aus diesem Umstand erklären, und es erschien daher wünschenswerth, eine sorgfältige Vergleichung der Producte verschiedenen Ursprungs bezüglich ihres Siedepunktes vorzunehmen.

Ich habe deshalb sowohl Monochloräthylchlorür nach der Methode von Regnault durch Chloriren des Aethylchlorürs, als auch Aethylidenchlorür nach der Methode von Würtz und von Geuther durch Wechselwirkung

*) Ann. Chem. Pharm. **113**, 110.

) Journal f. pr. Chem. **4, 57.

***) Zeitschr. f. Chem. 1868, S. 272.

†) Zeitschr. f. Chem. 1871, S. 513.

††) Ann. Chem. Pharm. **108**, 124 und daselbst S. 223.

†††) Das. **105**, 323; Zeitschr. f. Chem. 1865, S. 32 und Zeitschr. f. Chem. **7**, 147.

von Aldehyd und Phosphorpentachlorür dargestellt und untersucht.

I. Monochloräthylechlorür.

Die Methode, nach welcher ich das Monochloräthylechlorür darstellte, unterscheidet sich nicht wesentlich von derjenigen, welche der Entdecker befolgte und wie sie sich in allen Lehrbüchern beschrieben findet. Es wurde Alkohol mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und die so erhaltene Flüssigkeit in einem Kolben am aufsteigenden Kühler erhitzt, um das sich entwickelnde Aethylchlorür von Alkoholdämpfen zu reinigen. Mit dem oberen Ende des Kühlers communicirte ein Spitzballon, der auf der anderen Seite mit einem Chlorentwicklungsapparat verbunden war. So wurden die beiden Gase unter Einwirkung des directen Sonnenlichts zusammengeleitet und nach circa 6 stündiger Operation ungefähr 200 Grm. Rohproduct erhalten.

Es schien von Interesse zu entscheiden, ob bei diesem Proceß, bei welchem die Möglichkeit der Einwirkung des Chlors auf Alkohol nicht vollständig ausgeschlossen war, auch Chloral, beziehungsweise beim Reinigen des Productes mit Alkalilauge Chloroform gebildet würde. Es wurde daher vom Waschwasser des Rohproductes nach Uebersättigen mit Kalihydrat ein Theil abdestillirt; es liefs sich aber weder im Destillat Chloroform, noch in dem Rückstand Ameisensäure nachweisen. Auch das gewaschene Rohproduct gab nicht die geringste Isonitrilreaction.

Es geht 'daraus hervor, dafs sich bei Einwirkung von Chlor auf nur oberflächlich von Alkohol gereinigtes und feuchtes Chloräthyl weder Chloral noch Chloroform bildet.

Zur Abscheidung des reinen Aethylidenchlorürs aus dem gewaschenen und mit geschmolzenem Chlorcalcium getrockneten Rohproduct unterwarf ich dasselbe zunächst einer Destillation, bei welcher die zwischen 55—75° übergehende Portion getrennt aufgefangen wurde.

Die Reinigung dieser Flüssigkeit wurde zunächst wieder auf dem schon betretenen Weg durch Kochen mit einer concentrirten Lösung von Kali in Alkohol am aufsteigenden Kühler zu erreichen versucht. Mit Wasser abgeschieden, gewaschen und getrocknet zeigte das Chlorür jedoch noch keinen constanten Siedepunkt und es wurde deshalb mit Schwefelsäure am aufsteigenden Kühler gekocht, wie schon Krämer mit dem aus den Chloralnebenproducten erhaltenen gethan hatte. Es trat ein eigenthümlich unangenehmer Geruch auf, und es zeigte sich bedeutende Schwärzung, aber es war kein constant siedendes Product zu erhalten. Erst eine abermalige Behandlung des von der Schwefelsäure getrennten Oeles mit alkoholischem Kali am aufsteigenden Kühler führte zu dem gewünschten Resultat. Die mit Wasser abgeschiedene, getrocknete und über Natrium rectificirte Flüssigkeit ging nach dieser Behandlung vollständig zwischen den Temperaturen 55,5 und 56° über.

Die Zusammensetzung des auf diese Weise erhaltenen Productes wurde durch eine Chlorbestimmung festgestellt, welche folgende Zahlen gab :

0,4112 Grm. Substanz gaben 1,1876 AgCl, entsprechend 0,2938 Cl, oder 71,44 pC. $C_2H_4Cl_2$ verlangt 71,72 pC.

II. Aethylidenchlorür aus Aldehyd.

Die Einwirkung des Phosphorpentachlorürs auf Aldehyd ist bekanntlich sowohl von Würtz *) als auch von Geuth er **) studirt worden. Bei Wiederholung ihrer Versuche fand ich die Angaben dieser Forscher im Allgemeinen bestätigt.

Zu kalt gehaltenem Phosphorpentachlorür wurde die berechnete Menge von Aldehyd langsam durch eine Kugelhahnbürette zufließen lassen; die Einwirkung ging ruhig von Statten und es entwickelte sich nur wenig Chlorwasserstoff; bei nachheriger Destillation befindet sich das Aethylidenchlorür mit Phosphoroxychlorid gemischt hauptsächlich in den unter 100^0 übergehenden Theilen und diese wurden daher von den höher siedenden getrennt. Hierbei konnte ich durchaus keine Schwärzung wahrnehmen, wie sie Geuth er beobachtet, vielmehr blieb die Flüssigkeit während der ganzen Destillation vollkommen farblos; eine kleine Menge festen Phosphorpentachlorürs war noch zurückgeblieben.

*) Ann. Chem. Pharm. **108**, 124.

) Das. **105, 323.

Nach der Zersetzung des mit überdestillirten Phosphoroxychlorürs durch Wasser wurde das abgeschiedene Aethylidenchlorür gewaschen und getrocknet, sodann über Natrium destillirt und zeigte den constanten Siedepunkt $55,5-55,7^{\circ}$, der mit dem gleichen Thermometer bestimmt wurde, welches zu den vorausgehenden Beobachtungen gedient hatte.

Die angegebenen Siedepunkte sind die ohne weitere Correction direct am Thermometer abgelesenen Zahlen. Der Barometerstand schwankte bei den verschiedenen Beobachtungen zwischen $712-720^{\circ}$ MM.

Mit Hülfe eines Apparates, den ich im Anhang beschreibe, habe ich nun den Siedepunkt des Aethylidenchlorürs unter 760 MM. Druck bestimmt und bei $57^{\circ},6$ gefunden.

Sowohl das aus Aldehyd gewonnene Aethylidenchlorür, als auch das nach Regnault's Methode erhaltene Monochloräthylchlorür zeigten sich sowohl im Siedepunkt als auch in der Zusammensetzung mit dem aus dem käuflichen unreinen Product abgeschiedenen vollkommen übereinstimmend.

Bei 760 MM. Druck liegt der Siedepunkt bei $57^{\circ},6$ C. Es erscheint hiernach als unzweifelhaft, daß nur Würtz und Geuthner ganz reines Aethylidenchlorür unter den Händen hatten, während die anderen Chemiker, welche den Siedepunkt höher fanden, nicht vollkommen reine Präparate untersuchten.

Wenn nun über die Identität der Aethylidenchlorüre verschiedener Abkunft kein Zweifel mehr sein kann, so

ist bis jetzt für die entsprechenden Bromverbindungen eine derartige Uebereinstimmung noch nicht erwiesen.

Würtz und Frapolli *) haben bekanntlich versucht, auf gleiche Weise wie Würtz und Geuther das Aethylidenchlorür erhielten, durch Einwirkung von Phosphorpentabromür auf den Aldehyd das Aethylidenbromür darzustellen.

Als sie auf kalt gehaltenes Phosphorpentabromür Aldehyd einwirken ließen, bekamen sie eine Flüssigkeit, aus der sich beim Erwärmen reichlich Bromwasserstoff entwickelte, so daß das gebildete Bromür von dem vermuthlich gleichzeitig entstandenen Phosphoroxybromür nicht abdestillirt werden konnte. Würtz und Frapolli versuchten deshalb die Trennung in der Weise vorzunehmen, daß sie das nach ihrer Ansicht vorhandene Phosphoroxybromür mit Eis zersetzten, um eine Temperaturerhöhung zu vermeiden, bei der das gebildete Product selbst verändert wird. Es schied sich eine schwere ölige Flüssigkeit aus, die wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit, auch bei Berührung mit Wasser, nicht gereinigt werden konnte, deren Zusammensetzung deshalb durch die Analyse nicht festzustellen war. Würtz und Frapolli hielten diese Verbindung für das Aethylidenbromür, einmal weil sie auf analoge Weise gebildet worden war, wie das Aethylidenchlorür aus Phosphorpentachlorür und Aldehyd, und zweitens weil es ihnen gelang, daraus mit Natriumäthylat Acetal zu erhalten.

*) Compt. rend. **47**, 418 und Ann. Chem. Pharm. **108**, 223.

Später hat Caventou*) im Laboratorium von Würtz dieselben Versuche wiederholt und die gleichen Resultate erhalten.

Markownikoff**) sowie Carius***) haben gleichfalls mit dem Würtz'schen Aethylidenbromür gearbeitet, ohne sich jedoch auf eine nähere Untersuchung desselben einzulassen.

Andererseits hatte schon früher A. W. Hofmann durch Erhitzen von Aethylbromür mit Brom eine Verbindung erhalten, welche sich unzersetzt destilliren liefs, die Zusammensetzung $C_2H_4Br_2$ hatte und sich nach der Entstehungsweise dem von Regnault erhaltenen Monochloräthylchlorür als Monobromäthylbromür an die Seite stellte.

Auch Caventou†) hat diese Verbindung dargestellt und gefunden, dafs sie sich von dem Aethylidenbromür von Würtz und Frapolli durch die Fähigkeit unterscheidet, destillirbar zu sein, eben so hat Beilstein††) nachgewiesen, dafs sie dadurch sich verschieden zeigte, dafs das erste Product aus Aldehyd und Bromphosphor, wie Würtz und Frapolli fanden, beim Behandeln mit Natriumalkoholat Acetal liefert, während das Hofmann'sche Monobromäthylbromür diese Reaction nicht zeigt.

*) Compt. rend. **52**, 1330; Ann. Chem. Pharm. **120**, 322.

) Ann. Chem. Pharm. **115, 327.

***) Dasselbst **131**, 177.

†) Compt. rend. **52**, 1330; Ann. Chem. Pharm. **120**, 322.

††) Zeitschr. f. Chemie 1862, 65.

In neuester Zeit hat nun Re b o u l *) durch interessante Versuche eine neue Bildungsweise des Aethylidenbromürs kennen gelehrt, indem er nachwies, daß Vinylbromür sich mit verdünnter Bromwasserstoffsäure zu $C_2H_4Br_2$ vereinigt, das mit dem nach Hofmann dargestellten Monobromäthylbromür identisch ist.

Diese Uebereinstimmung der von Hofmann und Re b o u l erhaltenen Verbindungen $C_2H_4Br_2$ und ferner die vorstehend beschriebene Untersuchung über die Identität des Monochloräthylchlorürs mit dem Aethylidenchlorür machten eine Wiederholung der Versuche von W ü r t z und Fr a p o l l i und eine Vergleichung des nach ihnen aus Aldehyd und Phosphorpentabromür erhaltenen Products mit dem nach den Methoden von Hofmann und Re b o u l gewonnenen um so wünschenswerther, als nach unseren heutigen Anschauungen nur zwei Isomere von der Zusammensetzung $C_2H_4Br_2$ möglich sind und es im höchsten Grade merkwürdig wäre, wenn in der That noch ein drittes Isomeres existirte.

Monobromäthylbromür,

nach Hofmann.

Zur Darstellung des Monobromäthylbromürs wurde Aethylbromür mit einem Moleculargewicht Brom in Röhren eingeschlossen, die nur zu $\frac{2}{3}$ damit gefüllt waren und Anfangs bis 120^0 erhitzt, nach einiger Zeit geöffnet, um die sich bildende Bromwasserstoffsäure, durch

*) Ann. Chem. Pharm. **154**, 29.

deren Druck die Röhre zerschmettert worden wäre, entweichen zu lassen, und die Erhitzung so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit nur noch wenig gelb gefärbt war.

Der Röhreninhalt wurde gewaschen, getrocknet und fractionirt und dabei das unter 720 MM. Druck bei 108—110° übergehende von dem höher siedenden Product getrennt, das nach Caventou aus $C_2H_3Br_3$ besteht.

Die zwischen 108 und 110° siedende Flüssigkeit gab bei der Brombestimmung folgende Zahlen :

0,6522 Grm. gaben 1,3024 AgBr = 0,5541 Br oder
84,97 pC. Br. Die Berechnung nach der Formel
 $C_2H_4Br_2$ ergibt 85,11 pC.

Die höher siedende Flüssigkeit gab bei der Weiterbehandlung ein bei 187° siedendes Product, das, die Angabe von Caventou bestätigend, bei der Analyse Zahlen gab, die der Formel $C_2H_3Br_3$ entsprechen.

0,7210 Grm. Substanz gaben 1,5154 AgBr = 0,6448
Br = 89,42 pC.

Die Berechnung nach der Formel $C_2H_3Br_3$ verlangt 89,8 pC.

Vinylbromür-Bromwasserstoff,

nach Re b o u l.

Um Bromwasserstoff zu Vinylbromür zu addiren, habe ich verschiedene Versuche angestellt, um größere Quantitäten desselben auf bequemere Weise erzeugen

zu können, bin jedoch schliesslich zu der von Re b o u l angegebenen Darstellung zurückgekehrt *).

Starke Glasröhren wurden etwa zu $\frac{2}{3}$ mit Vinylbromür und Bromwasserstoff vom spec. Gew. 1,596 beschickt, vor der Lampe zugeschmolzen und ungefähr 20 Stunden auf 100° erhitzt. Die am Boden der Röhre abgeschiedene Flüssigkeit wurde gewaschen, getrocknet und fractionirt. Nachdem unverbundenes Vinylbromür abdestillirt war konnten leicht zwei Fractionen unterschieden werden, von denen die eine bei 110—112° siedend der Vinylbromürbromwasserstoff war, während ein anderer kleiner Theil den Siedepunkt des Aethenbromürs besaß.

Die auf solche Weise erhaltene Verbindung vom Siedepunkt 110—112° hatte einen Bromgehalt von 84,83 und zeigte sich mit dem nach H o f m a n n dargestellten Präparat vollkommen identisch.

0,6420 Grm. Substanz gaben 1,2802 AgBr = 0,5448
Br = 84,83 pC. Br.

Ich kann also die Versuche von Re b o u l aus eigener Erfahrung bestätigen.

Einwirkung des Aldehyds auf Phosphorpentabromür.

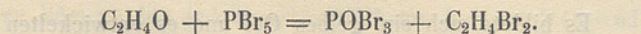
Zu einem Moleculargewicht Fünffach-Bromphosphor, der sich in einer mit Eis gekühlten Vorlage befand, wurde allmählich ein Moleculargewicht vollkommen wasserfreien Aldehyds als Dampf eingeleitet.

*) Ich gelangte zu dem zur Darstellung des Vinylbromürs nöthigen Aethenbromür nach Methoden, die ich im Anhang beschreibe.

Es bildete sich ein gelbes Oel und es entwickelten sich nur geringe Mengen Bromwasserstoff, so lange die Temperatur sich nicht erhöhte. Die Flüssigkeit wurde zur Vollendung der Reaction einige Stunden sich selbst überlassen, vom unzersetzten Bromphosphor abgegossen und unter äußerer Abkühlung so lange mit Eisstückchen versetzt, als dieselben noch schmolzen. Es schied sich bei dieser Behandlung eine mehr oder weniger gelb gefärbte ölige Flüssigkeit ab, die sich mit Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzte. An der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten zeigten sich verwaschene Ränder und dunklere Färbung, während das Wasser einen stechenden aldehydartigen Geruch annahm. In Folge der leichten Zersetzbarkeit dieses Products konnte die Reinigung desselben nur eine sehr unvollständige sein. Ich beschränkte mich darauf dasselbe einige Male mit Wasser zu waschen, um die Zersetzungsproducte des Phosphorpentabromürs zu entfernen.

Das von der wässerigen Flüssigkeit getrennte Oel wurde in kleine tarirte Glaskügelchen eingeschmolzen und direct der Analyse unterworfen.

Die Reaction von Aldehyd auf Phosphorpentabromür verlief demnach unter denselben Erscheinungen, wie sie von Würtz und Frapollé a. a. O. beschrieben worden sind, und das Product verhielt sich genau so, wie es die genannten Forscher angeben; nur schien es bemerkenswerth, daß sich kein Phosphoroxybromür abgeschieden hatte, was doch der Fall sein mußte, wenn der Proceß in der That nach folgender Gleichung verlaufen wäre :



Das Phosphoroxybromür ist bekanntlich ein fester Körper, der erst bei 40° schmilzt; das Rohproduct der Einwirkung von PBr_5 auf Aldehyd war aber ein gelbes Oel. Wenn man außerdem die leichte Zersetzbarkeit des Phosphorpentabromürs und das eigenthümliche Verhalten des kohlenstoffhaltigen Bromürs in Betracht zieht, so wird man zu der Vermuthung geführt, daß sich der Proceß nicht der obigen Gleichung entsprechend vollzog; daß sich vielmehr Phosphortribromür und ein Product der Einwirkung von Brom auf Aldehyd gebildet hat.

War diese Vermuthung gegründet, so mußte sich bei Anwendung des Phosphorpentabromürs nach der Zersetzung der entstandenen Producte mit Eis in der wässerigen Flüssigkeit Phosphorigsäure befinden, die von dem entstandenen PBr_3 herrührte.

Dies bestätigte sich bei der Untersuchung der wässerigen Flüssigkeit vollkommen; dieselbe zeigte alle Reactionen der phosphorigen Säure, indem sie ammoniakalische Silberlösung, Quecksilberchlorid und Goldchlorid stark reducirte und schweflige Säure in Schwefelwasserstoff überführte, der in der bekannten Weise mit arseniger Säure nachgewiesen wurde. Neben der Phosphorigsäure war zwar auch Phosphorsäure vorhanden, welche wahrscheinlich von der Zersetzung noch unveränderten Phosphorpentabromürs herrührte.

Die Analyse des gleich nach der Bereitung in Glaskugeln gefüllten Oeles lieferte folgende Zahlen *) :

1. 0,5086 Grm. Substanz gaben 0,8372 AgBr = 0,35625 Br, entsprechend 70,04 pC. Br.
2. 0,4552 Grm. Substanz gaben 0,8128 AgBr = 0,3459 Br, entsprechend 75,99 Br.
3. 0,5211 Grm. Substanz gaben 0,2589 CO₂ = 0,0706 C oder 13,55 pC. C, und 0,0943 H₂O = 0,01048 H, entsprechend 2,08 pC. H.
4. 0,4880 Grm. Substanz gaben 0,8692 AgBr = 0,36987 Br, entsprechend 76,42 pC. Br.
5. 0,6897 Grm. Substanz gaben 0,3780 CO₂ = 0,1031 C oder 14,94 pC., und 0,1410 H₂O = 0,0156 H oder 2,26 pC.
6. 0,3960 Grm. Substanz gaben 0,7202 AgBr = 0,3065 Br oder 77,39 pC. Br.
7. 0,6417 Grm. Substanz gaben 0,3487 CO₂ = 0,0951 C = 14,82 pC., und 0,0125 H₂O = 0,0125 H oder 1,94 pC.

Folgende Zusammenstellung läßt die Resultate der zusammengehörenden Analysen 2 und 3, 4 und 5, 6 und 7 deutlicher erkennen :

	2 und 3	4 und 5	6 und 7
Br	75,99	76,42	77,39
C	13,55	14,94	14,82
H	2,08	2,26	1,94
	91,62	93,62	94,15.

*) Die anfänglich vorgenommenen C-, H- und Br-bestimmungen zeigten keine Uebereinstimmung; bei öfteren Darstellungen

Die Resultate vorstehender Analysen geben bei directer Bestimmung von C, H und Br stets noch einen bedeutenden Verlust. Um sicher zu sein, daß nicht etwa unvollständige Reinigung von den Zersetzungsproducten des Phosphorbromürs diesen Verlust veranlaßte, wurde das analysirte Oel in der Weise auf Phosphor geprüft, daß es mit Salpeter und kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen und die Lösung auf Phosphorsäure untersucht wurde. Das Ausbleiben jeder Reaction auf Phosphorsäure zeigte zur Genüge die Abwesenheit von Phosphorverbindungen, und man war deshalb berechtigt den Verlust bei der Analyse einem Sauerstoffgehalt des Productes zuzuschreiben.

Die oben ausgesprochene Vermuthung, welche durch die eben beschriebenen Versuche bestätigt wurde, daß das Phosphorpentabromür in Phosphortribromür übergeht und Br_2 auf den Aldehyd einwirkt, mußte zu dem Versuch veranlassen: direct ein Moleculargewicht Brom auf 1 Moleculargewicht Aldehyd einwirken zu lassen und das erhaltene Product mit dem nach Würtz und Frapilli gewonnenen zu vergleichen *).

Circa 20 Grm. wasserfreien Aldehyds wurden unter beständiger Abkühlung mit 1 Moleculargewicht Brom

konnte es jedoch dahin gebracht werden, nicht nur das Product von annähernd gleicher Farbe zu erhalten, sondern dasselbe gleich nach der Reinigung zur Analyse zu verwenden.

*) H. Haarmann hat (Berichte d. deutsch. chem. Ges. **3**, 758) eine Notiz über die Wirkung des Broms auf Aldehyd gegeben; die Versuche sind von ganz anderen Gesichtspunkten aus unternommen und ohne Einfluß auf die vorliegende Frage.

zusammengebracht, das aus einer Glashahnbürette allmählich zufließt. Im Anfang fand energische Aufnahme des Broms statt, indem sich eine farblose Flüssigkeit bildete, die sich bald trübte; es entwickelte sich Bromwasserstoff in geringer Menge. Bei weiterem Bromzusatz verwandelte sich die Flüssigkeit in ein gelb bis braun gefärbtes Oel. Nachdem die ganze Menge Brom zugesetzt war wurde die Mischung einige Stunden sich selbst überlassen, wobei sich eine wässerige Schicht absonderte. Das erhaltene Oel zeigte sich in allen wesentlichen Eigenschaften mit dem nach den Angaben von Würtz und Frapolli gewonnenen übereinstimmend.

Es zersetzte sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bromwasserstoffentwicklung, indem es sich dunkler färbte, es war nicht unzersetzt flüchtig und entwickelte einen stechenden, Augen und Nase reizenden Geruch. Mit Wasser zersetzte es sich ebenfalls rasch und gab beim längeren Stehen im Exsiccator über gebranntem Kalk bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung ein schwarzes Harz, das auch aus dem nach Würtz und Frapolli erhaltenen Product bei gleicher Behandlung erhalten wurde.

Um auch durch die Analyse einen Anhaltspunkt zu gewinnen über die Zusammensetzung beider Producte, wurde eine kleine Menge des nach Würtz und Frapolli erhaltenen Oels in ganz gleicher Weise wenige Male mit Wasser gewaschen, wie auch das durch directe Einwirkung von Brom auf Aldehyd erzeugte Oel, und von diesen Körpern der Bromgehalt bestimmt.

0,5086 Grm. nach Würtz und Frapolli gaben
 $0,8372 \text{ AgBr} = 70,04 \text{ pC. Br.}$

0,4587 Grm. Oel aus Brom und Aldehyd erhalten
gaben $0,7867 \text{ AgBr} = 72,77 \text{ pC. Br.}$

Vollkommene Uebereinstimmung würde nur durch Zufall erreicht werden können, da die beiden Oele nicht gereinigt werden konnten und im Zustand der Zersetzung analysirt werden mußten. Sie würde auch für den Nachweis der Identität der beiden Producte wenig nützen, wenn derselbe nicht durch die Reaction gegen Natriumäthylat geliefert würde.

Das aus Aldehyd und Brom erhaltene Oel wurde mit einer Lösung von Natriumäthylat in Alkohol vorsichtig gemischt; es schied sich eine reichliche Menge Bromnatrium ab, von welchem die Flüssigkeit zunächst abgossen, dann abdestillirt wurde. Das Destillat wurde mit Chlorcalciumpulver gekocht und abermals vorsichtig destillirt; der Rückstand schied auf Zusatz von Wasser ein Oel ab, das noch stark nach Essigäther roch, und wurde deshalb zur weiteren Reinigung mit wässriger Kalilauge in ein Rohr eingeschmolzen und 24 Stunden bei 100° erhitzt. Abgeschieden und getrocknet destillirte es zwischen 106 und 110° über.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen zeigten sich mit den für Acetal berechneten übereinstimmend, so dafs wohl kein Zweifel übrig bleibt, dafs das Product der Einwirkung von Brom auf Aldehyd mit Aethernatron behandelt Acetal liefert.

0,2275 Grm. Substanz gaben 0,5106 Kohlensäure =
 0,13927 C = 61,22 pC., und 0,2479 H₂O =
 0,02755 H = 12,11 pC.

		Berechnet	Gefunden
C ₆	72	61,02	61,22
H ₁₄	14	11,86	12,11
O ₂	32	27,12	—
	118	100,00.	

Eine Bestimmung des spec. Gew. bei 19° bezogen auf Wasser von derselben Temperatur ergab 0,8240, übereinstimmend mit anderen Beobachtungen.

Nachdem durch diese Versuche nachgewiesen war, daß durch die Einwirkung von Aldehyd auf Phosphor-pentabromür kein Aethylidenbromür gebildet wird, vielmehr ein Product entsteht, das im Wesentlichen identisch zu sein scheint mit dem aus der Wechselwirkung von Br₂ auf Aldehyd hervorgehenden, war noch zu versuchen, ob es nicht mit Hülfe anderer Agentien dennoch gelänge, aus dem Aldehyd Aethylidenbromür zu erzeugen.

Zu dem Ende wurde Aldehyd auf : 1) Phosphor-oxybromür, 2) Phosphortribromür, 3) Phosphortribromür und Wasser resp. Br H im stat. nasc., 4) Trichlorbrom-phosphor einwirken lassen. Da alle diese Versuche ein negatives Resultat lieferten, so verzeichne ich dieselben hier nur kurz.

Aldehyd und Phosphoroxybromür.

Das Oxybromür war aus Phosphorpentabromür mit Oxalsäure erhalten worden. Der Aldehyd wurde in gleicher Weise mit demselben zusammengebracht, wie früher mit dem Phosphorpentabromür.

Es bildete sich eine leicht gelb gefärbte Flüssigkeit, die bei längerer Berührung allmählich dunkler wurde. Nachdem die Mischung längere Zeit gestanden und man die Reaction beendet glaubte, wurde die Retorte aus dem Eis genommen und geschüttelt; dabei erwärmte sich der Inhalt sehr bedeutend, es entwickelten sich große Mengen von Bromwasserstoff und der Retorteninhalt ging in eine harzartige Masse über. Nach der Zersetzung des noch rückständigen Phosphoroxybromürs mit Eis und schließlich mit Wasser blieben nur braune Flocken zurück, während die wässrige Flüssigkeit einen stechenden aldehydartigen Geruch annahm.

Nicht günstiger verlief die Einwirkung des

Dreifach-Bromphosphors auf Aldehyd.

Aldehyd wurde allmählich zu Phosphortribromür gegeben, das stark mit Eis abgekühlt war. Es trat heftige Reaction ein und es bildete sich eine dickflüssige schwarze Masse. Nach längerem Stehen wurde ein Theil derselben mit Wasser zersetzt und versucht zu destilliren. Es entwickelte sich Bromwasserstoff und als Rückstand blieb ein schwarzes Harz.

Ein anderer Theil der schwarzen Masse wurde im verschlossenen Glasrohr mehrere Stunden auf 100° erhitzt; nach dem Oeffnen entwickelten sich Ströme von

Bromwasserstoff und der Röhreninhalt war fast vollständig erstarrt; mit Wasser versetzt ertheilte er demselben den stets bemerkten stechenden Geruch.

Da es möglich schien, daß Bromwasserstoff auf Aldehyd nach folgender Gleichung einwirkt :



so wurden 3 Moleculargewichte Aldehyd mit 3 Moleculargewichten Wasser versetzt und zu 2 Moleculargewichten Phosphortribromür langsam zufließen lassen. Unter Wärmeentwicklung bildete sich auch hier ein sich nach und nach dunkler färbendes Oel, das sich mit Wasser zersetzte und demselben den charakteristischen Geruch ertheilte.

Die Einwirkung des

Trichlorbromphosphors auf Aldehyd

lieferte ein in allen Reactionen mit dem nach Würtz und Frapolli erhaltenen übereinstimmendes Product. Die in vorstehender Zusammenstellung S. 23 unter 6 und 7 aufgeführten Analysen sind mit diesem Product erhalten.

Obgleich es mir nicht gelang aus Aldehyd durch Einwirkung der eben bezeichneten Agentien ein Aethylidenbromür zu erhalten, das mit dem von Hofmann und Reboul dargestellten identisch ist, so habe ich keinen Grund, an der Möglichkeit zu zweifeln, daß auf anderen Wegen Aethylidenbromür aus Aldehyd darstellbar sei. Die von mir angestellten Versuche genügen aber um zu zeigen, daß das Product der Einwirkung von Aldehyd auf Phosphorpentabromür sowie auf die anderen Brom-

verbindungen des Phosphors kein Aethylidenbromür ist, wenn nach Würtz und Frapolli verfahren wird *).

Um über die Natur des durch Einwirkung von Phosphorpentabromür auf Aldehyd erhaltenen Products weitere Aufschlüsse zu erhalten, die durch die Analyse direct nicht zu gewinnen waren, versuchte ich das Oel mit Wasserdampf zu destilliren. Es blieb dabei ein schwarzes Harz im Destillationsgefäß, während mit dem Wasser Bromwasserstoffsäure und Oeltropfen übergingen, welche sich zum Theil in Wasser lösten, zum Theil als schwach gefärbte Flüssigkeit am Boden sammelten. Das über dem Oel stehende Wasser besaß einen stechenden Geruch; das Oel wurde davon getrennt, mit Kalkwasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Es zeigte sich leicht zersetzbar und färbte sich bei längerem Aufbewahren dunkler. Die qualitative Prüfung ergab einen Bromgehalt; eine Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,4382 Grm. gaben 0,1212 H_2O = 0,01346 H
oder 3,07 pC. H, und 0,3349 CO_2 = 0,09134
C oder 20,843 pC. C.

II. 0,3419 Grm. gaben 0,5499 AgBr = 0,234 Br
= 68,44 pC. Br.

*) Wie es scheint läßt sich unter anderen Bedingungen durch Einwirkung von PCl_3Br_2 auf Aldehyd Aethylidenbromür gewinnen, wenigstens findet sich eine diesbezügliche Angabe in der Correspondenz von H. Schiff in den Berichten der deutsch. chem. Ges. **5**, 289 von Paterno und Pisati, auf welche ich leider erst nach dem Schluß meiner Abhandlung aufmerksam wurde.

Die Resultate dieser Analyse stimmen am nächsten mit der Formel $C_4H_8OBr_2$, welche verlangt :

		Gefunden
C_4	20,7	20,84
H_8	3,4	3,07
Br_2	68,96	68,44
O	6,8	—
	100,0.	

Diese Verbindung entspricht dem Aethylidenoxychlorür von Lieben.

Die Producte von der Einwirkung des Br_2 , sowie des Phosphorchlorobromürs auf Aldehyd verhalten sich bei gleicher Behandlung eben so, nur reichten die erhaltenen Mengen des Oels nicht hin, um sie vollständig zu reinigen und zu analysiren.

Die wässerige Flüssigkeit, welche vom Oel getrennt wurde, besaß denselben stechenden Geruch wie das letztere und enthielt Bromwasserstoff; sie wurde mit Kalkwasser neutralisirt und destillirt. Das Destillat zeigte saure Reaction, reducirte eine ammoniakalische Silberlösung und gab nach dem Ansäuern mit Salpetersäure Bromsilber; mit Natriumamalgam behandelt trat deutliche Bromreaction ein.

Diese Flüssigkeit wurde mit Silberoxyd gekocht und heifs filtrirt; es schied sich nichts aus der Lösung ab; bei weiterem Abdampfen verhielt sich dieselbe wie eine eben so behandelte Lösung von Aldehyd d. h. es zeigte sich stets neue Abscheidung von metallischem Silber. — Das erhaltene Silbersalz, sowie das aus demselben durch genaue Fällung mit kohlensaurem Natron

erhaltene Natronsalz erwiesen sich frei von Brom und gaben zur Trockne gebracht alle Reactionen der essigsauren Salze. Die erhaltene Quantität war jedoch zu gering, um durch die Analyse die letzten Zweifel über die Natur der Säure beseitigen zu können.

Weitere Versuche werden die nöthigen analytischen Belege liefern und entscheiden, ob sich durch Einwirkung von Br_2 auf Aldehyd, sowie von Phosphorpentabromür auf letzteren Producte bilden, welche bei der Zersetzung mit Silberoxyd und Wasser Essigsäure liefern.

Nach diesen Ergebnissen meiner Versuche mußte eine Beobachtung von Carius *) meine Aufmerksamkeit erregen über die Umwandlung des Aethylidenbromürs in Aethenbromür. Carius schloß das nach Würtz und Frapoli durch Einwirkung von Aldehyd auf Phosphorpentabromür erhaltene Product ohne Weiteres in ein Rohr ein und erhitzte mehrere Stunden auf 180° . Der Röhreninhalt war nach wie vor dem Erhitzen eine klare Flüssigkeit und beim Oeffnen des Rohres entwich kein Gas. In Wasser gegossen wurde eine Flüssigkeit erhalten, die nach der Reinigung bei $130-131^\circ$ kochte und den Bromgehalt, sowie die Eigenschaften des Aethenbromürs besaß, „abgesehen von der kleinen Differenz im Siedepunkt und dafs sie selbst bei -5° nicht fest wurde“.

Da es denkbar war, dafs sich aus $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}$ Aldehyd und Aethylidenbromür bildete, das wie Carius meint

*) Ann. Chem. Pharm. **132**, 172.

in Aethenbromür sich umsetzt, so erhitze ich das Reactionsproduct von Aldehyd und Phosphorpentabromür zunächst nur auf 100° . Aber schon nach 2 stündigem Erhitzen hatte sich der Röhreninhalt schwarz gefärbt und ein Harz abgeschieden. Beim Oeffnen des Rohres entwickelte sich reichlich Bromwasserstoffgas. Als ich weiter während einiger Stunden auf 180° erhitze, war der Inhalt in eine schwarze dickflüssige Masse verwandelt und beim Oeffnen des Rohres entwich Bromwasserstoff in großer Menge.

In Wasser löste sich ein Theil der Masse auf und in demselben war Bromwasserstoff und eine gleich dem Aldehyd Silberlösung reducirende Substanz nachzuweisen. Die in Wasser unlösliche Substanz bestand nur aus braunen Flocken, und es gelang mir nicht, Aethenbromür daraus zu gewinnen *).

*) Es schien mir von Interesse, zu versuchen, ob sich Aethy-
lidenbromür nach Hofmann und Reboul in Aethenbromür
verwandeln lasse. In dieser Absicht wurde Aethy-
lidenbromür mit Vinylbromür in geschlossenem Rohr erhitzt; dabei
konnte sich aus dem Aethy-
lidenbromür Bromwasserstoff
abspalten und sogleich mit dem vorhandenen C_2H_3Br (Vinyl-
bromür) zu Aethenbromür verbinden. Selbst nach mehr-
stündigem Erhitzen sowohl bei 100° als bei 180° erwies
sich der Röhreninhalt unverändert.

Auch in entgegengesetzter Richtung fand keine Umlage-
rung statt, als ich Aethenbromür mit Vinylbromür in glei-
cher Weise behandelte.

Die vorstehende Arbeit ist im chemischen Laboratorium der königl. polytechnischen Schule zu München auf Veranlassung und unter Leitung der Herren Prof. Dr. Erlenmeyer und Privatdocent Dr. Bunte ausgeführt worden.

Anhang.

I. Bestimmung des Siedepunkts von Flüssigkeiten bei normalem Barometerstand von 760 MM.

Um für die Siedepunkte von Flüssigkeiten vergleichbare Zahlen zu erhalten, ist es üblich, die bei irgend einem Barometerstand beobachtete Temperatur durch Reduction derselben auf 760 MM. zu corrigiren. Man macht dabei die Voraussetzung, daß sich die Dampfspannung der untersuchten Flüssigkeiten mit zu- oder abnehmendem Druck in gleicher Weise ändert, wie die Tension des Wasserdampfes.

Daß eine solche Annahme nicht immer zulässig ist, hat Regnault durch seine Versuche über die Spannkraft von Alkohol- und Aetherdampf gegenüber von Wasserdampf längst nachgewiesen, und es entsteht daher durch Einführung dieser Correction, besonders bei genauen Siedepunktsbestimmungen, ein erheblicher Fehler, wenn die Differenz zwischen dem abgelesenen Barometerstand und dem normalen sehr groß ist.

Um nun eine Correction ganz zu vermeiden und den Siedepunkt bei 760 MM. Druck direct abzulesen, habe ich mich eines Apparates bedient, dessen Construction von Dr. Bunte herrührt und darauf beruht, daß der Luftdruck, welcher niedriger ist als der normale, durch einen constanten Wasserdruck auf 760 MM. ergänzt wird.

Die Einrichtung des höchst einfachen Apparates ist aus Fig. 3 und 4 der Tafel zu ersehen.

Er besteht aus drei Haupttheilen : 1) einem in gewöhnlicher Weise eingerichteten Destillationsapparat für Siedepunktsbestimmungen mit tubulirter Vorlage, 2) einer 5—6 Liter fassenden Flasche von 20 Cm. Horizontal-durchmesser, die ich als Druckflasche bezeichnen will, und 3) aus einem kreuzförmigen Wasserzuflußrohr, das mit einem Reservoir oder der Wasserleitung in Verbindung steht.

Die Mündung der Druckflasche ist durch einen Caoutchoukstopfen mit drei Durchbohrungen verschlossen; in die eine Durchbohrung führt ein Knierohr, das unter dem Stopfen mündet und dessen anderer Schenkel in einen starken Caoutchoukschlauch gesteckt ist; in die andere Oeffnung des letzteren ist ein Chlorcalciumrohr eingesetzt, das durch passende Caoutchouk- und Glasröhren mit der tubulirten Vorlage des Destillationsapparates in luftdichter Verbindung steht.

In die zweite, die mittlere Durchbohrung des Stopfens der Druckflasche, ist ein weites, gerades Glasrohr so eingesetzt, daß es bis auf den Boden der Flasche reicht und über den Stopfen etwa 10 Cm. hervorragt. Ueber

die obere Mündung desselben ist ein ungefähr 6 Cm. langer Caoutchoukschlauch zur Hälfte eingeschoben. In diesem kann nun ein etwa 60 Cm. langes engeres Rohr, das etwa 6 Cm. von seinem oberen Ende entfernt zwei seitlich angeschmolzene kurze Rohrstücke trägt, wie in einer Stopfbüchse luftdicht auf und ab bewegt werden.

In die dritte Durchbohrung des Stopfens der Druckflasche führt ein kurzes, unter dem Stopfen mündendes Glasrohr, an das ein mit Schrauben-Quetschhahn versehener 30 Cm. langer Caoutchoukschlauch angesetzt ist.

Ist die Flüssigkeit in das Destillationsgefäß gebracht und das Thermometer luftdicht aufgesetzt, so bringt man das in der Stopfbüchse verschiebbare kreuzförmige Rohr in eine solche Höhe, daß die seitlichen Ansätze so viele Millimeter von dem Wasserspiegel der Druckflasche entfernt sind, als die Höhe einer Wassersäule betragen muß, welche den herrschenden Atmosphärendruck auf 760 Mm. ergänzt *).

Man bläst nun durch den Caoutchoukschlauch so viel Luft ein, daß das Wasser der Druckflasche an den seitlichen Ansätzen des kreuzförmigen Rohres ausfließt, pfeift in demselben Moment den Caoutchoukschlauch mit den Fingern zusammen und schließt durch den Quetschhahn die eingeprefste Luft ab.

Zugleich läßt man Wasser aus einer Leitung von e nach d fließen.

*) D. h. daß die Höhe der Wassersäule $h = 13,596 (760 - B)$ ist, wo B den abgelesenen Barometerstand bezeichnet.

Wird nun die Destillation begonnen, so dehnt sich die Luft im Apparat aus und es fließt etwas Wasser aus dem Rohr d aus, der Druck wird jedoch durch die geringe Aenderung des Niveaus in der Flasche nicht wesentlich alterirt. Fließt nun stets Wasser von e nach d, so ist eine Verminderung des Drucks nicht möglich, da die Wassersäule stets constant erhalten wird.

Als mit Hülfe dieses Apparats der Siedepunkt des Aethylidenchlorürs bestimmt werden sollte, zeigte das Barometer einen Druck von 718 MM. an, unter dem das Aethylidenchlorür bei $55,5^{\circ}$ siedet. Die Höhe der Wassersäule, durch welche ein Druck von 42 MM. d. i. 760—718 MM. hervorgebracht wurde, welche also den Quecksilberdruck von 718 MM. auf 760 MM. ergänzt, betrug $42 \cdot 13,596 = 57,1$ MM.

Unter Anwendung dieses combinirten Druckes zeigte das Aethylidenchlorür einen Siedepunkt von $57,1^{\circ}$.

Der Siedepunkt wurde mit einem in Zehntel getheilten Normalthermometer von Dr. Geißler in Bonn bestimmt; da sich jedoch der Quecksilberfaden desselben zum größten Theil d. h. $35,5^{\circ}$ außerhalb des Dampfes der siedenden Flüssigkeit befand, so war eine Correction nöthig. Dieselbe wurde in folgender Weise ausgeführt.

In demselben Destillationsapparat, welcher zur Bestimmung des Siedepunkts von Aethylidenchlorür gedient hatte, wurde zuerst bei einem Barometerstand von 707 MM. Wasser destillirt. Das Thermometer hatte einen Stand von $97,1^{\circ}$. Nach Regnault's Angaben liegt der Siedepunkt des Wassers unter 707 MM. Druck bei $98^{\circ},0$; das Thermometer zeigte also um $0,9^{\circ}$ zu niedrig; der

Quecksilberfaden, der sich außerhalb des Wasserdampfes befand, hatte eine Länge von 75° .

Als nun mit Hülfe des oben beschriebenen Apparats der Siedepunkt des Wassers bei 760 MM. Druck bestimmt wurde, war die abgelesene Temperatur $99,1^{\circ}$. Da nach obiger Bestimmung die Correction für den nicht im Dampf befindlichen Quecksilberfaden zu $0,9^{\circ}$ gefunden wurde, so ergibt sich die Temperatur des siedenden Wassers mit Hülfe des Apparates bei 760 MM. bestimmt genau zu $100^{\circ},0$.

Hiernach wurde nun die Correction für die beim Aethylidenchlorür abgelesene Temperatur nach folgender Näherungsgleichung berechnet :

$$75 : 33,5 = 0,9 : x, \text{ daraus } x = 0,4^{\circ}.$$

Es ergibt sich somit als corrigirter Siedepunkt des Aethylidenchlorürs unter 760 MM. Druck $57,1 + 0,4 = 57^{\circ},5$, der mit den von Geuther und Würtz gefundenen gut übereinstimmt.

II. Ueber eine zweckmäßige Darstellung von Aethenbromür und Vinylbromür.

Von allen Bildungsweisen des Aethylens scheint die Zersetzung des Alkohols durch Schwefelsäure noch immer am meisten geeignet für die Darstellung dieses Gases. Es handelt sich nur darum, das mit dieser Zersetzung verbundene Schäumen so weit zu mäßigen, das die Masse nicht übersteigt. Im Kleinen läßt sich dies erreichen, wenn man nach Wöhler's Vorschlag *) das Gemisch von Weingeist und Schwefelsäure mit so viel Sand mengt, das eine dicke kaum flüssige Masse entsteht. Sind nur wenige Liter Gas darzustellen, so ist selbst das Zumischen von Sand nicht erforderlich. Allein für die Darstellung größerer Quantitäten von Aethylen resp. Aethenbromür muß das Gemisch in solchem Mafse vermehrt werden, das auch der Sand nicht mehr im Stande ist, das Uebersteigen zu verhüten, wenn man nicht unverhältnißmäßig große Entwicklungsgefäße anwendet oder mehrere Apparate für kleinere Quantitäten gleichzeitig in Gang setzt.

*) Ann. Chem. Pharm. **91**, 127.

Professor Erlenmeyer und Dr. Bunte haben deshalb die Darstellung im Grofsen in eine fortlaufende Reihe von Darstellungen im Kleinen verwandelt, indem sie in einem und demselben mittelgrofsen Entwicklungsgefäfsen continuirlich kleine Quantitäten Alkohol und Schwefelsäure der Zersetzung unterwarfen.

Nachdem so ein Verfahren gefunden war, einen ununterbrochenen Strom von Aethylengas zu erzeugen, haben die genannten Herren einen Apparat zusammengestellt, in welchem man das Aethylen möglichst leicht in Aethenbromür zu verwandeln im Stande ist. Da man für die Darstellung von Aethenglycol, von Vinylbromür und Acetylen oft gröfsere Mengen von Aethenbromür nöthig hat, so wird eine kurze Beschreibung des in Rede stehenden Verfahrens, dessen ich mich mit grofsen Vortheil bedient habe, nicht ohne Interesse sein.

Der Apparat für die Darstellung des Aethenbromürs ist aus der beigegebenen Zeichnung leicht verständlich. Figur 2.

Man bringt zunächst in den Entwicklungskolben K von ungefähr 2 Liter Inhalt ein Gemisch von 25 Grm. Alkohol und 150 Grm. Schwefelsäure, welches den Boden desselben bedeckt, sodann in die Woulfe'sche Flasche W_1 Schwefelsäure, in W_2 und W_3 eine wässrige Lösung von rohem Kali oder Natron. Nachdem die Verbindung hergestellt ist wird der auf einem flachen Sandbad stehende Kolben K mit einer einfachen Bunsen'schen Lampe erhitzt, um Aethylen zu entwickeln und die Luft aus dem Apparat auszutreiben. Während dieser Zeit füllt man die Woulfe'sche Flasche W_4 zu

$\frac{2}{3}$ mit Brom und etwas Wasser, verbindet dieselbe einerseits mit der schwach aufsteigenden Röhre R, welche durch einen Liebig'schen Kühler geführt ist, andererseits mit der Woulfe'schen Flasche W_5 , auf deren Boden sich eine 4—5 Cm. hohe Schicht von Glasscherben befindet und deren übriger Raum bis nahe an die Schulter mit gekörntem Natronkalk gefüllt ist. Man bläst nun durch das Rohr r so viel Luft ein, daß sich das Rohr R zur Hälfte mit Brom füllt. Mittlerweile ist die Aethylenentwicklung im vollsten Gange. Man verbindet nun das Rohr R mit der Woulfe'schen Flasche W_3 und läßt dann aus einer Kugelhahnbürette oder einem hochstehenden, am Boden tubulirten Gefäße, ein Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Schwefelsäure, das ohne Abkühlung dargestellt ist, nachtropfen. Die Entwicklung des Aethylens und die Absorption in dem Rohr R geht regelmäsig von Statten und man kann den Apparat längere Zeit ohne Ueberwachung arbeiten lassen. Es versteht sich von selbst, daß die Reinigungsflüssigkeiten in W_{1-3} von Zeit zu Zeit zu erneuern sind. Sobald das in R enthaltene Brom entfärbt d. h. in Aethenbromür verwandelt ist oder nur noch schwach gelb gefärbt erscheint, wird dasselbe entleert und neue Mengen Broms eingeblasen.

Es gelang mir mit Leichtigkeit, in 7 Arbeitsstunden 1000—1100 Grm. Aethenbromür fast farblos zu erhalten.

Die Einrichtung des Apparats gestattet durch Wegnahme der Lampe oder Abstellen des Zuflusses von Alkohol und Schwefelsäure die Arbeit in jedem Moment zu unterbrechen und später wieder zu beginnen.

Der Inhalt des Kolbens wird zwar sehr bald schwarz, aber es findet nur ein geringes Schäumen statt, weil nur eine geringe Menge des Gemisches sich in dem Entwicklungsgefäße befindet.

Das zu meinen Versuchen nöthige Vinylbromür habe ich nach der von A. Semenoff, Zeitschr. f. Chem. 1864, S. 140 beschriebenen Methode dargestellt und habe mich zur Condensation desselben statt eines gewöhnlichen Wasserkühlers einer Eiskühlrinne bedient, wie aus beigegebener Zeichnung Fig. 1 zu ersehen ist. Dieselbe ist zur Verdichtung vieler leicht flüchtigen Flüssigkeiten, wie z. B. Aldehyd, Aethenoxyd u. s. w., sehr zu empfehlen.



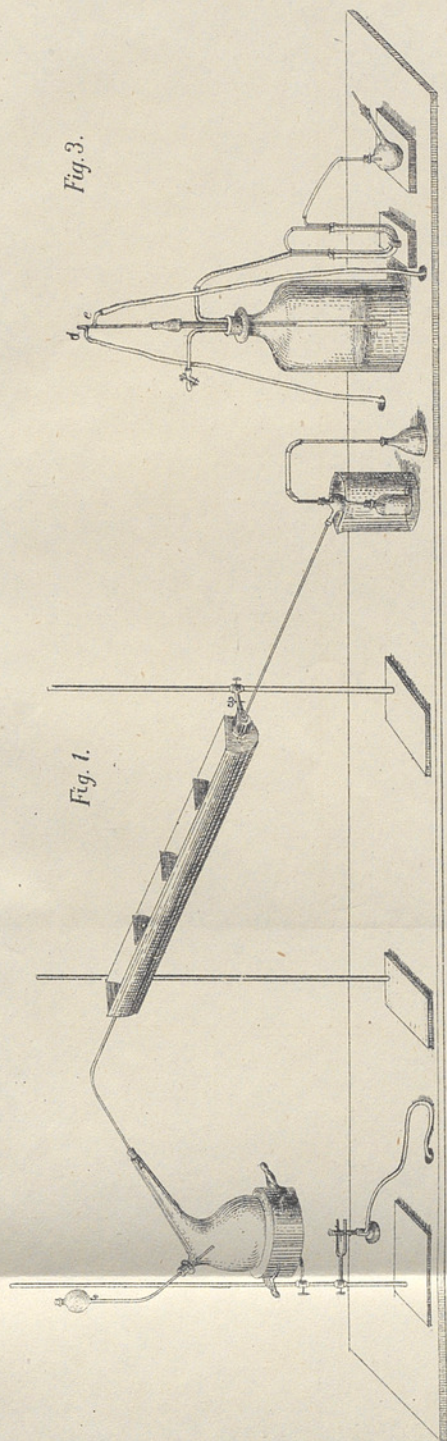


Fig. 3.

