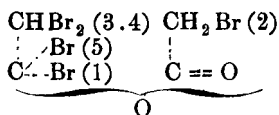
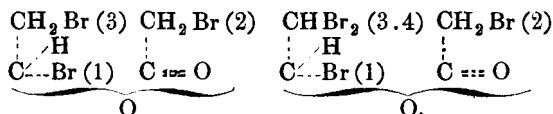


Man würde dann, unter Annahme obiger Formel, für das Pentabromür erhalten:



Dem Tri- und Tetrabromür kämen dann folgende Schemas zu:



Es ist selbstverständlich, dass zur Aufstellung dieses Schemas das Pentabromür hinsichtlich seiner wahren Formel experimentell geprüft werden muss.

Steiner <sup>1)</sup> hat durch Behandlung seines durch Einwirkung von Brom auf Essigäther erhaltenen Pentabromessigäthers mit Ammoniak Dibromacetamid erhalten. Dieser Aether enthält sonach mindestens einmal die Gruppe  $\text{CHBr}_2$  ---. Ueber die Stellung der übrigen Bromatome ist Nichts bekannt.

Jedenfalls aber ist dieses Pentabromür, wie sich dies aus seinen Eigenschaften ergibt, mit dem von mir dargestellten nicht identisch.

Leiden, Universitätslaboratorium.

#### 504. H. Köhler: Ueber die Einwirkung von trockenem Ammoniumsulfat auf trockenes Bariumäthylsulfat, bei Gegenwart von Bariumoxyd.

(Eingegangen am 31. October.)

Es ist bekannt, dass sich das Ammoniumsulfat schon bei einer Temperatur über  $140^{\circ}$  zersetzt in Ammoniak, Ammoniumsulfid und freien Stickstoff. <sup>2)</sup> Es ist ferner von Berthelot <sup>3)</sup> gezeigt worden, dass sich bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Bariumäthylsulfat Aethylamin zu bilden scheint, und ganz die gleiche Reaction hat Erlenmeyer <sup>4)</sup> für das Kaliumäthylsulfat definitiv constatirt. Es liess sich nun vermuthen, dass bei der leichten Zersetzbarkeit des

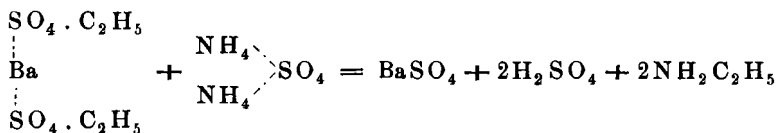
<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 506.

<sup>2)</sup> Graham-Otto, Lehrb. 4. Aufl., 2. Abth., pag. 430.

<sup>3)</sup> Compt. rend. XXXVI, 1098 und XXXVII, 1, Jahresber. 1853, pag. 467.

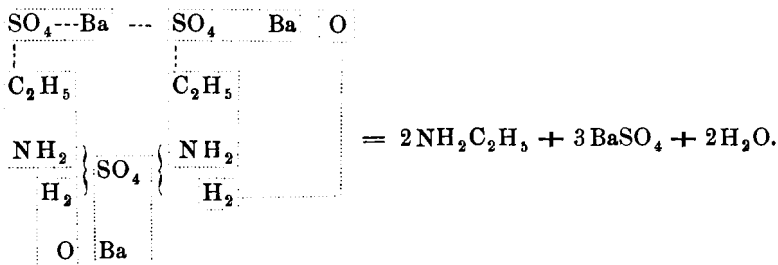
<sup>4)</sup> Jahresber. für reine Chemie 1874, 238, Sitzungsber. der k. Akademie zu München. Math.-naturw. Kl., 1874, 29.

Ammoniumsulfats durch directe Einwirkung desselben auf Bariumäthylsulfat, unter Abspaltung von Schwefelsäure nach der Gleichung:



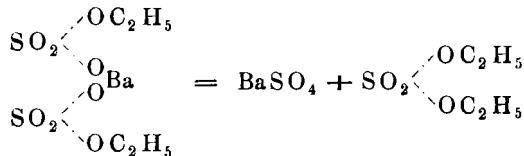
Aethylamin sich bilden könne.

Beim Erhitzen der beiden Substanzen im offenen Rohr trat in der That auch ein lebhafter Geruch nach Aethylamin auf. Ein hinreichender Zusatz von Bariumoxyd, der den Zweck haben sollte, die freiwerdende Säure zu binden, schien den Geruch noch lebhaft zu verstärken, was indessen auch der dadurch bedingten gleichzeitigen Entbindung von Ammoniak zugeschrieben werden konnte. Immerhin war jedoch die Hoffnung nicht ganz ausgeschlossen, dass sich die Umsetzung des Ammoniumsulfats mit Bariumäthylsulfat, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Bariumoxyd, möglicherweise im Sinne des folgenden Schemas hätte modificiren können:

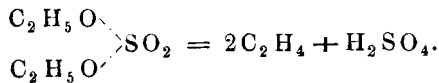


Es wurden daher die dieser Gleichung entsprechenden Mengen der einzelnen Substanzen in gut getrocknetem, feinerriebenen Zustand der trockenen Destillation unterworfen. Der Apparat, in dem dies geschah, war so eingerichtet, dass die etwa entstehenden flüssigen Produkte in einer Vorlage sich verdichten konnten, die zur Absorption des auftretenden Aethylamins und Ammoniaks mit einer Reihe von Woulff'schen Flaschen in Verbindung stand, die conc. Salzsäure enthielten. Beim Erhitzen im Sandbad entwickelten sich zunächst grosse Mengen weisser Dämpfe, die zum Theil von der Salzsäure zurückgehalten wurden, zum Theil aber auch unabsorbirt entwichen. Die in ziemlich beträchtlicher Menge entweichenden Dämpfe und Gase zeigten den höchst unangenehmen Geruch der Carbylamine. In die erste Vorlage destillirte eine klare Flüssigkeit von niedrigem, an Aethylamin erinnernden, stechendem Geruch. Beim Neutralisiren mit Salzsäure schäumte sie stark auf, und das entbundene Gas zeigte den bekannten, stechenden und erstickenden Geruch der schwefligen Säure. Diese letztere

konnte auch in der neutralisirten Flüssigkeit, die ebenfalls noch heftig darnach roch, durch Zinnchlorür und Kupfersulfat sehr augenfällig nachgewiesen werden. Beim Erwärmen der Flüssigkeit verschwand allmählig der Geruch nach schwefliger Säure und der penetrante Geruch des Mercaptans machte sich sehr lebhaft geltend. Er verdankt vielleicht seine Entstehung geringen Mengen von Schwefelbarium, das sich bei der Zersetzung sehr leicht bilden kann, und auf die Aethylschwefelsäure oder deren Salze und Aethyläther alsdann weiter einwirkt. Die vereinigten Flüssigkeiten, das Destillat und die Absorptionsflüssigkeit hinterliessen beim Eindampfen auf dem Wasserbad einen schön weissen Krystallkuchen, von dem jedoch beim Auskochen mit absolutem Alkohol nur sehr wenig in Lösung ging. Der Rückstand dieser alkoholischen Lösung war eine weisse Krystallmasse, und lieferte beim Kochen mit Kalilauge Aethylamin, das an seinem eigenthümlichen Geruch leicht erkannt werden konnte. Eine Chlorbestimmung bewies, dass neben Monäthylamine, auch noch die höher substituirten Ammoniake entstanden waren. Aus 200 g Bariumaethylsulfat konnten auf diese Weise nur etwa 2 g salzsaures Aethylamin erhalten werden. Weitaus der grösste Theil des Bariumäthylsulfats scheint also vielleicht nach der Gleichung:



zerfallen zu sein in schwefelsauren Baryt und neutralen Schwefelsäureaethylester. Dieser letztere zersetzt sich bekanntlich schon bei einer Temperatur von 150° und zerfällt bei Gegenwart von Wasser nach der Formel:



Ausserdem zerfallen auch schon die aethylschwefelsauren Salze bei der trockenen Destillation in oelbildendes Gas, Wasser, Kohlensäure, schweflige Säure und schweres Weinöl, (Aetherol), indem sie dabei ein Gemenge von Kohle und schwefelsaurem Salz hinterlassen.<sup>1)</sup> Daneben scheinen jedoch auch noch tiefgreifendere Zersetzungen stattgefunden zu haben, wie der carbylaminartige Geruch der dabei auftretenden gasförmigen Producte beweist.

Wageningen, Laborat. der k. holl. Reichsversuchsstation.

<sup>1)</sup> Gerhardt, Lehrbuch deutsch von Wagner Bd. II, pag. 325.