

Ditolyldixylyläthylen $\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_7H_7 \end{matrix} \rightarrow C \equiv C \leftarrow \begin{matrix} C_8H_9 \\ C_8H_9 \end{matrix} = C_{32}H_{32}$. Dies erfordert 92.30 pCt. C. und 7.70 pCt. H., was mit dem Gefundenen besser übereinstimmt.

Auch auf Naphtalin wurde die Chloroformreaktion anzuwenden versucht. Es gelang indessen nicht, einen analysenrechten Körper zu isoliren; es wurden vielmehr als Resultat der Operation nur braune, unerquickliche Harze gefunden, die kaum in irgend einem Lösungsmittel löslich waren und beim Destilliren sofort verkohlten.

Dagegen dient der Anfang der Einwirkung als eine sehr empfindliche Reaktion auf Naphtalin. Während sonst beim Benzol u. s. w. die Flüssigkeit beim Zusatz des Aluminiumchlorids sich sofort rothbraun färbt, tritt beim Naphtalin, selbst wenn nur wenig Blättchen in Chloroform gelöst waren, eine sehr intensive grünblaue Färbung ein, sobald sich die Salzsäureentwicklung einstellt; diese Färbung geht später freilich in die braune über; die Masse verdickt sich und wird schliesslich so fest, dass die Mischung zerrieben werden muss, um das Chloraluminium auszuziehen. Ich bemerke indessen hierzu, dass nur vollkommen trockenes Aluminiumchlorid diese blaue Reaktion sofort ergibt. Bei einem kleinen Rest Chloraluminium, der längere Zeit, obwohl verschlossen, gestanden hatte, trat sie erst nach circa $\frac{1}{2}$ Stunde ein.

Graz, Chemisch-technologisches Laboratorium der technischen Hochschule, 21. Juni 1881.

286. M. Kutscheroff. Beobachtungen über Bromvinyl.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Das sogenannte Bromvinyl oder Monobromäthylen ist bekanntlich seinem chemischen Verhalten nach vollkommen verschieden von demjenigen der Haloïdsubstitute des Aethan's. Während letztere ihr Haloïd mehr oder weniger leicht gegen die Hydroxylgruppe, unter Bildung eines Alkohols gegen alkoholische und saure Gruppen, unter Bildung der entsprechenden Aether austauschen, zeigt das Bromvinyl gar keine Fähigkeit zu ähnlichen Reaktionen. Wie bekannt, giebt dasselbe mit Alkalien¹⁾, Alkoholaten²⁾, essigsäurem Kalium oder Silber³⁾ keinen Alkohol oder Aether, sondern zerfällt in Bromwasserstoff und Acetylen; es reagirt ferner weder auf Quecksilber- oder

¹⁾ Jahresbericht 1860, 487.

²⁾ Ibid. 1861, 646 und Ann. Chem. Pharm. 163, 311.

³⁾ Jahresbericht 1876, 262.

Silberoxyd, noch auf eine alkoholische Ammoniaklösung¹⁾. Demnach charakterisirt sich das Bromvinyl durch zwei einander gleichsam entgegengesetzte Verhalten: nämlich einerseits durch grosse Neigung zu Umwandlungen, welche von der Zerstörung der Vinylgruppe (C_2H_3) begleitet sind, andererseits aber durch grosse Beständigkeit selbst unter Einwirkungen, wie die des Ammoniaks, des Quecksilber- und Silberoxyds. Diese Eigenthümlichkeiten, welche beiderseits die Unfähigkeit jener Verbindung zu Reaktionen doppelter Umlagerung ausdrücken, weisen auf den besonderen Charakter des in die Verbindung eingetretenen Haloïdes hin, wonach demselben eine von der in den Haloïd-anhydriden der Alkohole vollkommen verschiedene Funktion zukommt.

Wenn aber das Bromvinyl nicht das Bromanhydrid des Vinylalkohols ist, wie das Bromäthyl das Bromanhydrid des Aethylalkohols, so ist damit nicht hinlänglich Grund vorhanden, ihm vollständig jegliche Fähigkeit zu Reaktionen doppelten Austausches überhaupt abzusprechen. Solche Reaktionen sind möglich, müssen aber schwierig von Statten gehen, oder entgegengesetztenfalls nur dank ganz ausnahmsweiser, so zu sagen spezifischer Bedingungen, als Resultat aber muss freilich kein Alkohol von der Formel $C_2H_3(OH)$, sondern nur eine ihm isomere Verbindung erwartet werden. Zu Reaktionen letzterer Art zähle ich die interessante Beobachtung von Saytzeff und Glinsky¹⁾ als einzige bis jetzt für das Bromäthylen gefundene Reaktion doppelter Umlagerung, nämlich die Bildung von Aldehyd durch Einwirkung feuchten, essigsäuren Quecksilberoxyds, bei 100° oder noch besser bei gewöhnlicher Temperatur.

Eine Reihe von Versuchen, deren Beschreibung Gegenstand vorliegender Mittheilung bildet, habe ich mit dem Zweck unternommen, die Fähigkeit des Bromäthylens zu solchen Umwandlungen, bei welchen sein Molekül keine tiefere Zersetzung erleidet, zu studiren und ferner seine genetische Beziehung zum Aldehyd eingehender zu erläutern.

Geprüft wurde die Einwirkung von Wasser, Bleioxyd, der essigsäuren Salze von Kalium, Blei und Silber, des oxalsäuren Silbers (die vier letzteren Salze wurden mit Wasser angefeuchtet angewandt) und endlich der Chrom- und Uebermangansäure.

Als Material dienten mir circa 200 g Bromäthylen, welche durch wiederholte Destillation am aufrechtstehenden Kühler gereinigt und über Chlorcalcium getrocknet waren. Das Präparat hatte einen Siedepunkt von 17—18° C. Dank einer kaum nennenswerthen Menge Jod's zeigte dasselbe auch keine Spur einer Polymerisation selbst ein Jahr nach seiner Bereitung, trotzdem es mehrfach auf eine halbe Stunde und länger der Einwirkung diffusen, aber nicht direkten Lichtes ausgesetzt worden war.

¹⁾ Zeitschr. für Chemie 1867, 675.

Mit Wasser wurde Bromäthylen im zugeschmolzenen Rohr 40 Stunden lang im Paraffinbade bei 160° erhitzt. Unter diesen Bedingungen bleibt der grösste Theil der Substanz unzersetzt, der übrige Theil wird zu einer festen, harzartigen, rothbraunen Masse verwandelt. Druck ist beim Oeffnen der Röhre nicht vorhanden; die wässrige bromwasserstoffhaltige Flüssigkeit zeigt auf Zusatz ammoniakalischer Silberlösung keine Spur von Reduktion; beim Destilliren derselben konnte nichts irgend leichter als Wasser Flüchtigtes nachgewiesen werden, ebensowenig wie Essigsäure und Alkohol, in welche der Aldehyd unter diesen Umständen¹⁾ hätte übergehen können. Das erst mit Wasser, darauf mit Alkohol gut ausgewaschene, feste Produkt enthält viel Brom und löst sich allein in Anilin unter Zurücklassung von einem verkohlten Rückstand; aus dieser Lösung scheidet Alkohol einen amorphen, gelben, der äusseren Beschaffenheit nach dem polymeren Bromäthylen ähnlichen Niederschlag ab. Dampft man den nach Behandlung des festen Produktes mit Alkohol erhaltenen Auszug ein, so bleibt eine kleine Menge eines zähen, gelben, in kochendem Wasser schmelzenden Körpers zurück, welcher ebenfalls Brom enthält, ganz unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether ist. Sowohl das feste, wie das flüssige Produkt zeigen grosse Beständigkeit gegen Alkalien und Säuren; nur starke kochende Salpetersäure löst beide mehr oder weniger leicht auf.

Eine weitere Untersuchung dieser Produkte wurde nicht ausgeführt, weil einerseits die Mengen zu gering waren und andererseits wegen der Unmöglichkeit sie in nur einigermassen zur Analyse tauglicher Reinheit darzustellen. Da ähnliche Körper schon allein durch die Einwirkung erhöhter Temperatur²⁾ aus Bromäthylen gebildet werden, kann man annehmen, dass an obiger Reaktion das Wasser einen geringen oder gar keinen Antheil nimmt. Aller Wahrscheinlichkeit nach haben wir es in beiden Fällen mit einer Dissociation zu thun, verbunden mit einer Condensation der Gruppe (C_2H_2) oder richtiger mit einer unter Abspaltung von Bromwasserstoff vor sich

1) Jahresbericht 1868, 326.

2) Der Versuch Bromäthylen durch Wärme zu zersetzen bestand darin, dass die Substanz in je zwei Röhren, auf 100° resp. auf 180° erhitzt wurde. Nach 10-stündigem Erhitzen war ein Theil der Substanz zu einem festen verkohlten Körper umgewandelt, welcher im ersten Rohre violett gefärbt, im zweiten aber schwarz war. Durch successive Behandlung der Röhreninhalte mit Wasser, Alkohol und Anilin, wurden drei verschiedenartige Körper gewonnen, welche durch dieselben Eigenschaften charakterisirt waren, wie sie im obigen Versnch mit Wasser beschrieben sind. Ausserdem wurde gefunden: Bromwasserstoff und eine schwere, flüssige, bromhaltige Flüssigkeit vom Geruche des Bromäthylen's. In der auf 100° erhitzten Röhre waltete der Menge nach das in Anilin lösliche Produkt vor; in der anderen Röhre fand sich nur wenig davon, statt dessen aber hauptsächlich der verkohlte in Allem unlösliche Rückstand mit nur Spuren von Brom. Es ist demnach klar, dass die Zersetzung bei 180° viel tiefer geht, als bei 100° , und zwar bis zum vollständigen Verlust der Elemente des Bromwasserstoffs.

gehenden Polymerisation. Dabei bildet sich wahrscheinlich eine ganze Reihe von Körpern, deren Zusammensetzung sich durch die allgemeine Formel $(C_2H_2)_n(HBr)_m$ ausdrücken lässt, wo m eine veränderliche, aber stets kleinere Grösse als n ist, und am Ende der Reaktion gleich Null wird. Es liesse sich dieser Vorgang etwa mit dem Zerfall des Aldehyds vergleichen, wenn derselbe längere Zeit im zugeschmolzenen Rohre auf 160° erhitzt wird. Berthelot¹⁾ hat gezeigt, dass der Aldehyd unter diesen Umständen Wasser und einen besonderen condensirten Kohlenwasserstoff von der empirischen Formel des Acetylen's giebt.

Ganz anders geht die Reaktion zwischen Bromäthylen, Wasser und Bleioxyd. Nach Verlauf derselben 40stündigen Erhitzungszeit war ein weit grösserer Theil der Substanz verschwunden und von den im vorigen Versuch erhaltenen und beschriebenen Produkten hatte sich kaum etwas gebildet. Beim Oeffnen des zuvor gut abgekühlten Rohres zeigte sich ein so ausserordentlicher Druck, dass dadurch ein grosser Theil der Flüssigkeit herausgeschleudert wurde. Das durch ammoniakalische Kupferoxydul- und salpetersaure Silberlösung geleitete Gas gab die für Acetylen charakteristischen Niederschläge. — Demnach sind Acetylen und Bromblei Alles, was sich bei dieser Reaktion bildet. Mit Bleioxyd und Alkohol reagirt Bromäthylen selbst bei 180° sehr schwach. Die Hauptprodukte hierbei sind die in Aether löslichen, harzartigen Körper, welche beim Erhitzen von Bromäthylen mit oder ohne Wasser entstehen.

Ganz ähnlich, wie im letztgenannten Versuch, verhält sich Bromäthylen bei 160° zu der wässrigen Lösung von essigsauerm Kalium und Blei. Es muss überhaupt hervorgehoben werden, dass die Gegenwart von Bleioxyd und der ebengenannten Salze, sowie wahrscheinlich aller mit Bromwasserstoff verbindungs-fähigen Körper, jene Zersetzung des Bromäthylens verhindern, oder mindestens bedeutend erschweren, deren Resultat die oben beschriebenen, festen, bromhaltigen Produkte sind.

Versuche, welche mit denselben Salzen und sehr geringen Mengen Wasser angestellt wurden, ergaben ebenfalls negative Resultate.

Auf feuchtes essigsaueres Silber wirkt Bromäthylen weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° und höher ein. Nach 40stündigem Erhitzen konnte fast die ganze ursprüngliche Menge Substanz abdestillirt und nur Spuren von Bromsilber entdeckt werden. Ferner wurden Versuche mit trockenem und feuchtem oxalsauren Silber angestellt; im ersten Falle konnte bis 100° gar keine Veränderung wahrgenommen werden; was aber den Versuch mit feuchtem Salze angeht, so lehrte eine besondere Beobachtung, dass oxalsaures Silber

¹⁾ Jahresbericht 1868, 826.

allein für sich schon bei 100° durch Einwirkung des Wassers in Kohlensäure und metallisches Silber zerfällt; da aber im gegebenen Falle das Silbersalz nur zum Theil zersetzt war, so gab ich dennoch die Untersuchung der Reaktionsprodukte nicht eher auf, als bis ich mich überzeugt hatte, dass die Existenz von Acetylen, oder Aldehyd, oder Essigsäure zweifellos nicht nachzuweisen sei.

Vergleicht man das eben beschriebene Verhalten des Bromäthylens zu den essigsauren Salzen des Blei, Silber und theilweise zum oxalsauren Silber mit den oben citirten Beobachtungen Glinzky's, so finden wir einen auffallenden Unterschied, der sich nicht anders, als durch Annahme einer dem Quecksilbersalze besonders innewohnenden Eigenthümlichkeit erklären lässt.

Führt man in der That mit einer Reihe von einander mehr oder minder ähnlichen Salzen Parrallelversuche aus, und findet man in allen Fällen, mit Ausnahme eines einzigen, gar keine Einwirkung, dagegen in diesem einen Falle eine vollständige, wobei das Resultat zudem nicht nur nicht von der Energie der Versuchsbedingungen abhängt, sondern zu letzteren gleichsam in umgekehrtem Verhältniss steht — (essigsaures Blei wurde mit Bromäthylen auf 160° erhitzt, essigsaures Silber — bei 100°; essigsaures Quecksilber aber wirkt am besten bei gewöhnlicher Temperatur ein) — so ist es klar, dass jener Unterschied einer besonderen Eigenthümlichkeit in der Natur des so ausnahmsweise wirkenden Körpers zugeschrieben werden muss. Weiter unten soll noch ein Beispiel angeführt werden, welches die bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit der Quecksilbersalze bezüglich ihres Verhaltens zu organischen Verbindungen deutlich macht.

Alle bis jetzt beschriebenen Versuche ergeben somit als Endresultat, dass das Bromäthylen, selbst unter den anscheinend günstigsten Bedingungen, keinen Aldehyd zu bilden vermöge. Wie in den früher mit demselben angestellten Reaktionen, so auch hier bewahrt es seinen eigenthümlichen Charakter: entweder gar nicht in Reaktion zu treten, oder aber unter Zerfall seines Moleküls unter Abspaltung von Bromwasserstoff.

Behufs Auffindung weiterer Bedingungen, welche eine Umwandlung des Bromäthylens ohne vollständigen Zerfall möglich erscheinen liessen, habe ich noch sein Verhalten zu oxydirenden Substanzen, der Chrom- und Uebermangansäure untersucht.

Erstere wurde theils als wässrige Lösung der reinen Säure, theils in Form von Chromsäuremischung angewandt. Mit einer Chromsäuremischung, welche auf 1 Theil Säure circa 25 Theile Wasser enthielt, wurde Bromäthylen 7 Tage lang im zugeschmolzenen Rohr bei 100° erwärmt. Nach Verlauf dieser Zeit bestand der Röhreninhalt dem Ansehen nach aus einer beträchtlichen Quantität noch unzersetzten Bromäthylens neben einem braunen, festen, als aus einem

Gemisch von Chromoxyd mit denselben schon oben mehrmals genannten Zersetzungsprodukten bestehendem Niederschlag. Der Druck in der Röhre rührte von der während der Oxydation gebildeten Kohlensäure her; die Flüssigkeit enthielt eine geringe Menge von Oxalsäure, während von Essigsäure keine Spur nachgewiesen werden konnte.

Die Oxydation mit Chromsäuremischung (1 Theil H_2SO_4 , 3 Theile $K_2Cr_2O_7$, 2 Theile H_2O) geschah bei $100-130^\circ$ 24 Stunden lang. Unter diesen Umständen blieb ein gewisser Theil Bromäthylen unzersetzt, dagegen hatte die wässrige Lösung eine braune, schwach grünliche Färbung angenommen und enthielt einen reichlichen, verkohlten Niederschlag, ganz ähnlich demjenigen, wie er bei Einwirkung von Wasser allein entsteht. Beim Oeffnen des Rohrs entwich Kohlensäure mit sehr starkem Druck. Der Inhalt wurde mit Wasser verdünnt, vom Niederschlag filtrirt, und das Filtrat nach Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure destillirt. Die übergehende Flüssigkeit enthielt, wie gelbe Farbe und Geruch bewiesen, freies Brom; nach Abstumpfung der freien Säure durch Potasche wurde dieselbe eingedampft und der Abdampfrückstand mit starkem Alkohol behandelt. Nach Verdampfung des alkoholischen Auszuges blieb ein geringer, krystallinischer Rückstand, dieser wurde in ganz wenig Wasser gelöst, und die Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt. Der entstandene Niederschlag löste sich beim Kochen grösstentheils auf, unter Zurücklassung von einer geringen Menge Bromsilber. Die von letzterem abfiltrirte Lösung schied beim Erkalten homogene, lange, für das essigsäure Silbersalz charakteristische Nadeln aus, deren Quantität aber so gering war, dass an eine Analyse nicht zu denken war.

Die Oxydation mit übermangansaurem Kali geschah in der Kälte. In einen durch Eis gekühlten das Bromäthylen enthaltenden Kolben wurde unter fortwährendem Schütteln durch einen Scheidetrichter tropfenweise mit Schwefelsäure vermischte Chamäleonlösung zugesetzt. Jeder Tropfen wird momentan entfärbt; das hierbei sich in geringer Menge entwickelnde Gas wurde durch mehrere mit Barytwasser gefüllte Waschflaschen, darauf durch solche, welche ammoniakalische Kupferchlorürlösung enthielten, geleitet; in ersteren bildete sich ein Niederschlag von Baryumcarbonat, während die Kupferlösung klar bleibt. Die Operation unterbricht man, wenn der erste Tropfen nicht mehr entfärbt wird. Nach Entfernung des Manganoxyds versetzt man die Flüssigkeit mit Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction, filtrirt vom Baryumsulfat und Manganoxydulhydrat ab, entfernt den Ueberschuss des Baryts durch Kohlensäure, dampft ein und löst den krystallinischen Rückstand — nachdem dieser mit Alkohol behandelt, wodurch aber Nichts aufgelöst wird, mithin ein Beweis der Abwesenheit von Essigsäure — in wenig Wasser auf. Nachdem eine vor-

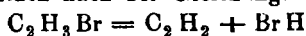
läufige Probe, bestehend in Zusatz von Silberlösung, die soeben gemachte Beobachtung des Nichtvorhandenseins von Essigsäure resp. essigsäurem Baryum bestätigt und ausserdem erwiesen hatte, dass ein grosser Theil des krystallinischen Rückstandes aus ameisensaurem Baryum besteht, wurde die ganze Lösung mit Eisenchlorid versetzt und gekocht. Das ausgeschiedene basisch-ameisensaure Eisenoxyd wurde nach gründlichem Auswaschen in verdünnter Schwefelsäure gelöst und sowohl diese Lösung, als auch das Filtrat, vom Eisen-niederschlag getrennt, für sich der Destillation unterworfen. Die dabei erhaltenen stark sauren Flüssigkeiten wurden vereint, mit Baryumcarbonat neutralisirt und nach Entfernung des Ueberschusses von letzterem auf dem Wasserbade eingedampft, und auf diese Weise schöne, aus grossen, prismatischen Krystallen bestehende Drusen erhalten, deren Analyse folgende Zahlen ergab: 0.4536 g Substanz gaben 0.3936 g BaCO₃, entsprechend 60.34 pCt. Ba; die Formel Ba (CHO₂)₂ verlangt 60.35 pCt. Ba; die Krystalle sind wasserfrei.

Somit lässt sich das Bromäthylen schwierig mit Chromsäure, leicht aber mit Uebermangansäure oxydiren; allein in dem einen wie in dem anderen Falle zeigt es ebenso wenig Neigung zur Aldehydbildung, wie in allen früher genannten Reaktionen. Die einzigen, durch verschiedene Oxydationsmittel daraus entstehenden Produkte sind: Ameisensäure, Kohlensäure und zum Theil Oxalsäure; die im zweiten Oxydationsversuche gefundenen Mengen Essigsäure können ihrer minimalen Quantität nach nicht in Betracht gezogen werden und bilden kein direktes Oxydationsprodukt des Bromäthylens, sondern sind das Resultat einer secundären Reaktion, nämlich der Einwirkung von Wasser auf Acetylen, welches auch wirklich in Spuren nachgewiesen wurde.

Alle Resultate der eben beschriebenen Versuche zusammengestellt, ergibt sich folgende Charakteristik für das Bromäthylen:

1. Es vermag nicht in Reaktion doppelten Umtausches zu treten, ohne vollständigen Zerfall seines Moleküls.

2. Alle für dasselbe möglichen Reaktionen tragen einen und denselben Charakter, den der Zersetzung nämlich unter Abspaltung von Bromwasserstoff, und zwar einer vollständigen Zersetzung, wie bei der Einwirkung von Alkalien, der Alkoholate und Salze, wobei sich die Reaktion einfach nach der Gleichung:

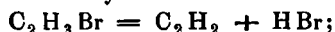


vollzieht: oder einer unvollständigen, in welchem Falle dieselbe mit Condensation verbunden ist.

Eine Ausnahme nur von diesen Regeln, und zwar eine bedeutende, bildet die Glinsky'sche Reaktion. Jedoch erscheint sie nur unter der Bedingung als eine Ausnahme, wenn man sie als wirkliches Beispiel einer doppelten Zersetzung auffasst. Eine solche Auffassung

aber hat nur einen äusseren, so zu sagen arithmetischen Grund; sie lässt eine andere und richtigere Deutung zu, welche zudem mit dem chemischen Gesamtverhalten des Bromäthylens übereinstimmt. Wenn dasselbe in einer grossen Zahl für es mögliche Reaktionen leicht in Acetylen und Bromwasserstoff zerfällt, wenn es überhaupt selbst unter den günstigsten Bedingungen keine Neigung zeigt, Aldehyd zu bilden, so ist Nichts wahrscheinlicher, als die Annahme, dass auch in der Glinsky'schen Reaktion der Zerfall des Bromäthylens zu Acetylen und Bromwasserstoff stattfindet; es kommt nur darauf an zu beweisen, dass das Acetylen unter den jener Reaktion ähnlichen Bedingungen Aldehyd zu geben vermag. Da das Acetylen, wie ich mich durch besondere Untersuchungen überzeugt habe, sich nicht direkt mit Wasser vereinigt, so setzte ich voraus, dass die Synthese unter der Einwirkung des Bromquecksilbers vor sich gehe, eines Körpers nämlich, welcher entstehen muss und auch wirklich als Anfangsprodukt bei der Einwirkung von essigsauerm Quecksilber auf Bromäthylen entsteht. Der Versuch hat meine Voraussetzung glänzend bestätigt. Acetylen mit Wasser und Bromquecksilber geschüttelt, giebt Aldehyd sogar bei gewöhnlicher Temperatur. Diese, wie es sich gezeigt hat, für alle Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe allgemein gültige Reaktion wird in einer besonderen Mittheilung eingehender erörtert werden.

Was die Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromäthylen anbelangt, wobei, wie die Untersuchungen von Zeisel ¹⁾ gezeigt haben, ebenfalls Aldehyd erhalten werden kann, so bildet dieselbe eine vollkommene Analogie mit der Reaktion auf essigsaueres Quecksilber. In beiden Fällen geht die Reaktion in zwei Phasen vor sich: zuerst zerfällt ein Molekül Bromäthylen nach der Gleichung:



das freie Acetylen nimmt dann die Elemente des Wassers auf und bildet Aldehyd. Im ersten Falle bildet das vermittelnde Agens der zweiten Phase die Schwefelsäure, im zweiten das Bromquecksilber. Der Unterschied liegt nur darin, dass die Rolle der Schwefelsäure (Bildung der sogenannten Vinylschwefelsäure) ganz bekannt ist, während die des Bromquecksilbers noch einer Erklärung bedarf. Ich glaube deshalb folgenden Schluss ziehen zu dürfen: zwischen Bromäthylen und Aldehyd existirt keine direkte chemische Beziehung; die Fälle aber des Uebergangs der ersteren Verbindung in die zweite sind complicirte Reaktionen, welche nur in dem Maasse statthaben, als das Bromäthylen als Material zur Bildung von Acetylen fungirt, und insofern die Bedingungen geeignet sind, unter denen Aldehyd aus jenem Kohlenwasserstoff entstehen kann.

St. Petersburg. Chemisches Laboratorium des forstwissenschaftlichen Instituts.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 191 870.