

tischen Verbindungen auf das molekular-magnetische Drehungsvermögen ausübt, eine nur geringe Aufmerksamkeit widmen können.

Ich habe jetzt einen stärkeren Elektromagnet bekommen und beabsichtige, diese Arbeit in der angedeuteten Richtung fortzusetzen, da wie mir scheint, dabei Resultate zu erhalten sind, welche für die Chemiker von praktischem Werthe sein können.

269. F. Beilstein und E. Wiegand: Ueber einige Reaktionen des Aethylenbromids.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Aethylenbromid und Silberoxyd. In der Hoffnung, in glatter Weise Glykol zu erhalten, haben wir Aethylenbromid mit (1 Molekül) Silberoxyd und Wasser (6 Theile auf 1 Theil $C_2H_4 \cdot Br_2$) im Wasserbade am Rückflusskühler digerirt. Eine Einwirkung erfolgte sehr rasch, es schied sich Bromsilber ab und der Kolben bedeckte sich mit einem Silberspiegel. In der Flüssigkeit liess sich leicht Aldehyd nachweisen und ausserdem enthielt dieselbe eine kleine Menge Silberacetat. Vergebens haben wir aber nach Glykol oder Glykolbromhydrin C_2H_5BrO geforscht.

Nimmt man in dieser Reaktion einen Austausch von Brom gegen Sauerstoff an, so wäre die Bildung von Aethylenoxyd resp. Glykol zu gewärtigen gewesen. Die Entstehung von Aldehyd durch Umwandlung von zunächst gebildetem Glykol zu erklären, ist wenig wahrscheinlich. Bekanntlich gelingt diese Umwandlung erst bei 200° , während in unseren Versuchen die Temperatur stets unter 100° blieb. Eher ist zu vermuthen, dass das Aethylenbromid in Bromwasserstoff und Bromäthylen C_2H_3Br zerlegt wird, welches sich dann weiter mit Silberoxyd und Wasser in Bromsilber und Aldehyd umsetzt. Wir bemerken aber, dass während der ganzen Dauer des Versuches keine Gase — namentlich kein Bromäthylen — auftraten.

Aethylenbromid und Silbercarbonat. Ein Gemenge von 41 Theilen Ag_2CO_3 , $55\frac{1}{2}$ Theilen $C_2H_4 \cdot Br_2$ und 180 Theilen H_2O wurde im Wasserbade, am Kühler, auf 55° erhitzt (um ein Zerfallen des Silbercarbonates zu vermeiden). Nach mehrtägigem Digeriren war die Umsetzung vollendet und aus der Flüssigkeit konnte mit Leichtigkeit Glykol isolirt werden. Silbercarbonat wirkt also anders als Silberoxyd auf Aethylenbromid ein; es verhält sich ähnlich wie Kaliumcarbonat. — Bei einem Versuche, wo wir, um die secundäre Wirkung des Wassers auszuschliessen, das Gemenge von trockenem

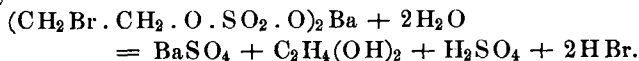
Silbercarbonat und Aethylenbromid mit Benzol verdünnten und auf 55° erhitzten, erhielten wir nach dem Verdunsten des Benzols ein schwarzes, schweres Oel (Bromäthylcarbonat $(C_2H_4Br)_2 \cdot CO_3$ (?).

Aethylenbromid und Silbersulfat. Aethylenbromid wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Silbersulfat nicht ein. Auch in Gegenwart von Aether erfolgt die Reaktion beim Digeriren nur langsam. Am wirksamsten erwies es sich, das Gemisch mit Benzol zu verdünnen und im Wasserbade zu erwärmen. Es erfolgte nun rasch eine Umsetzung, gleichzeitig färbte sich aber die Benzollösung schwarz. Sie wurde abfiltrirt, in gelinder Wärme verdunstet und der ölige Rückstand mit Wasser gewaschen. Wir lösten dann das Oel in absolutem Aether und verdunsteten die filtrirte Lösung. Es hinterblieb nun Bromäthylsulfat $(CH_2Br \cdot CH_2O)_2SO_2$. Es ist dies ein schweres, nicht unzersetztes siedendes, in Wasser unlösliches Oel von schwarzer Farbe. Da eine weitere Reinigung des Oeles nicht gelang, so wurden auch bei der Analyse nur angenäherte Zahlen erhalten (gefunden: C = 26.0; H = 2.9; berechnet: C = 15.4; H = 2.6). Beim Kochen mit Wasser zerfällt das Oel unter Bildung von Bromäthylschwefelsäure, $(C_2H_4Br)HSO_4$ und zuletzt in Schwefelsäure, Bromwasserstoffsäure und Glykol.

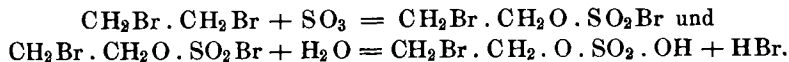
Es ist sehr bemerkenswerth, dass dieser Ester sogar auch in Gegenwart stark überschüssigen Silbersulfates entsteht. (Wir nahmen $\frac{1}{2}$ Molekül Ag_2SO_4 auf 1 Molekül $C_2H_4 \cdot Br_2$.)

Ganz anders verläuft die Reaktion, wenn man das Gemenge von Aethylenbromid und Silbersulfat mit Wasser auf dem Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit bleibt dann ganz farblos, es scheidet sich $AgBr$ ab und die Lösung hält Bromäthylschwefelsäure $(CH_2Br \cdot CH_2) \cdot HSO_4$. Auch jetzt erfolgt die Umsetzung nur zwischen 2 Molekülen Aethylenbromid und einem Moleküle Silbersulfat.

Von der gebildeten Bromäthylschwefelsäure haben wir bis jetzt nur das Baryumsalz untersucht. Es krystallisirt, löst sich sehr leicht in Wasser und ist höchst unbeständig. Schon beim gelinden Erwärmen der Lösung fällt Baryumsulfat aus und die Lösung hält nun Glykol.



Seiner Bildung nach könnte diese Säure identisch sein mit dem Produkte der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Aethylenbromid (Wroblevsky, Zeitschrift f. Chemie 1868, S. 563), wenn man sich die Reaktion in folgender Weise vor sich gehend denkt:



Wir haben zum Vergleiche diese Säure dargestellt und zwar durch Eintragen von festem Schwefelsäureanhydrid in Aethylenbromid. Die Reaktion erfolgt sehr ruhig; wir liessen das Produkt in gelinder Wärme stehen, bis das freie Brom abgedunstet war. Dann wurde mit Baryt neutralisirt und die Lösung verdunstet. Wir erhielten sehr schöne, glänzende Säulen des Salzes $(C_2H_4Br.SO_4)_2Ba$. Dasselbe schien in Wasser viel schwerer löslich zu sein, als das Salz aus Aethylenbromid und Silbersulfat und seine wässrige Lösung trübte sich erst bei längerem Kochen. Eine gewogene Menge jenes Salzes (aus $C_2H_4.Br_2$ und SO_3) wurde so lange mit Wasser digerirt, als noch ein Niederschlag von Baryumsulfat sich bildete. Diesen Niederschlag wogen wir und fällten im Filtrate die freie Schwefelsäure durch Baryt. Es wurde nun genau eine ebenso grosse Menge Baryumsulfat erhalten, wie im ersten Falle. Also auch dieses Salz zerfällt in ähnlicher Weise:



Die Gegenwart von Glykol haben wir im Filtrate vom zweiten Baryumsulfatniederschlage nicht nachweisen können. Die Lösung hielt wesentlich nur Brombaryum.

Obige Versuche machen es wahrscheinlich, dass die auf beiden Wegen erhaltenen Salze $(C_2H_4Br.SO_4)_2Ba$ nicht identisch sind.

Aethylenchlorid und Silbersulfat wirken, in Gegenwart von Wasser bei 100° nicht auf einander ein. Auch zwischen Aethylenbromid, Silbersulfat und Wasser haben wir bei 55° keine Umsetzung wahrnehmen können.

St. Petersburg, technologisches Institut.

270. L. Marquardt: Quantitative Bestimmung des Fuselöls im Branntwein.

(Eingegangen am 6. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die quantitative Ermittlung des Fuselöls resp. Amylalkohols im Branntwein ist vielfach Gegenstand chemischer Untersuchung gewesen, ohne dass es bisher gelungen wäre, eine brauchbare Methode aufzufinden. Selbst die Nachweisung allein des Fuselöls hat nicht selten zu entgegengesetzten Meinungen und Resultaten geführt, zumal wenn diese Substanz nicht in grösserer Menge vorhanden war. Ich habe mir deshalb die Aufgabe gestellt, ein zuverlässiges Verfahren aufzufinden und werde im Folgenden zeigen, dass nicht allein die qualitative