

Pentabromäthan, C_2HBr_5 , neben der vorigen Verbindung entstehend, bildet farblose, bei 54^0 schmelzende Krystalle; es siedet unter 300 mm Druck bei ca. 210^0 , jedoch unter nicht unbeträchtlicher Zersetzung.

Hexabromäthan, C_2Br_6 , neben den beiden vorigen entstehend.

Mehrere Versuche zur Darstellung von unsymmetrischem Tribromäthan wurden angestellt, jedoch ohne den gewünschten Erfolg. Die ausführliche Beschreibung dieser Versuche soll in einer späteren Mittheilung folgen. Von halogenirten Aethylenen wurden noch dargestellt:

Chlortribromäthylen, C_2ClBr_3 , aus Chlortetrabromäthan, schmilzt bei 34^0 und siedet bei $203-205^0$ unter 734 mm Druck.

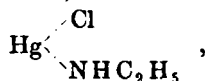
Diese Untersuchungen werden fortgesetzt, namentlich in der Richtung, durch Zersetzungen und neue Bildungsweisen dieser Körper sicherere Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Constitution namentlich auch einiger der früher beschriebenen Verbindungen zu gewinnen, ferner zu dem Zwecke, die in den Angaben von Lennox und Tawildarow ¹⁾ enthaltenen Widersprüche aufzuklären. In dieser Richtung sind bereits einige Beobachtungen gemacht worden, deren Mittheilung jedoch verschoben werden soll, bis die ganze Frage definitiv entschieden ist.

554. H. Köhler: Zur Kenntniss der Reactionen des Aethylamins.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Delft.]

(Eingegangen am 19. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich verhält sich das Aethylamin den meisten Metallsalzen gegenüber ganz analog dem Ammoniak. Es erzeugt wie dieses Niederschläge, die sich in den meisten Fällen nicht durch ihr äusseres Ansehen, wohl aber durch ihre grössere oder geringere Löslichkeit im Fällungsmittel, in einigen Fällen auch durch ihre chemische Zusammensetzung und Constitution von jenen des Ammoniaks unterscheiden. Zu den letzteren zählt die Fällung des Quecksilberchlorids durch Aethylamin. E. Meyer ²⁾ hat gefunden, dass beim Versetzen eines Ueberschusses wässriger Sublimatlösung mit wässrigem Aethylamin ein weisser Niederschlag entsteht, der indessen nicht, wie zu vermuthen war, die Zusammensetzung eines äthylirten, weissen Präcipitats,



besass. Der Niederschlag konnte nicht vollkommen ausgewaschen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 195, 203.

²⁾ Sonnenschein, Journ. f. pr. Chemie 117, 147.

werden, da fortwährend Quecksilber in Lösung ging. Durch die Analyse wurde gefunden

$$\text{Hg} = 75.03 \text{ pCt.}$$

$$\text{Cl} = 15.21 - .$$

Ausserdem wurde in dem Präcipitat noch qualitativ Aethylamin und Sauerstoff nachgewiesen. Als wahrscheinlichste Zusammensetzung des Präcipitats betrachtet Meyer die Formel $4\text{HgCl}_2 + \text{Hg}(\text{NHC}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{HgO}$, welche verlangt

$$\text{Hg} = 75.06 \text{ pCt.}$$

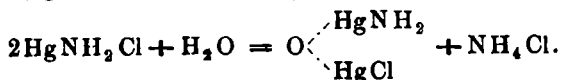
$$\text{Cl} = 15.18 - .$$

Hiernach war also kein äthylirter, weisser Präcipitat gebildet worden, ein Verhalten, durch welches das Aethylamin auffällig vom Ammoniak abweichen würde. Es schien mir wünschenswerth, diesen Umstand näher aufzuklären, und da ich durch anderweitige Beschäftigung verhindert bin, die Untersuchung weiter fortzusetzen, theile ich einstweilen die dabei gewonnenen Resultate mit.

Ich verfuhr genau nach der Angabe von E. Meyer und erhielt wie er, einen schweren, weissen Niederschlag, der sich nicht vollkommen auswaschen lässt, das heisst, der im Wasser theilweise löslich ist. In dem getrockneten Niederschlag bestimmte ich durch Destillation mit Kalilauge unter Vorlage titrirter Schwefelsäure 9.13 pCt. Aethylamin, was einem Gehalt von 8.93 pCt. an $-\text{NHC}_2\text{H}_5$ entspricht. Chlor und Quecksilber wurden nicht bestimmt. Ich setze Meyer's und meine Zahlen unter einander, und stelle sie den berechneten Werthen gegenüber:

	Gefunden	Berechnet
Cl	15.21 pCt.	12.70 pCt.
Hg	75.03 -	71.60 -
HNC ₂ H ₅	8.93 -	15.70 -
	99.17 -	100.00 - .

Da sich aus diesen Zahlen keine Formel mit einiger Sicherheit berechnen lässt, so liegt es auf der Hand, dass man es entweder mit einem Gemisch verschiedener Produkte, oder einem bereits theilweise zersetzten, äthylirten, weissen Präcipitat zu thun hat. Das letztere schien mir wahrscheinlicher, weil es bekannt ist, dass auch der gewöhnliche, weisse Präcipitat durch Waschen mit kaltem Wasser langsam, durch siedendes Wasser hingegen rasch zersetzt wird in Salmiak und ein schweres, gelbes Pulver, das Oxymercuraminchlorid:



Eine fernere Stütze dieser Ansicht fand ich in der Angabe von E. Meyer, wonach derselbe in dem von ihm untersuchten Niederschlag auch qualitativ Sauerstoff nachgewiesen hat.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, habe ich daher den durch Fällen von Quecksilberchloridlösung im Ueberschuss mit Aethylamin erhaltenen Niederschlag einige Minuten sieden lassen, und dann heiss filtrirt. Es sollte dadurch die ganze Menge des Präcipitats in das äthylirte Oxyprodukt übergeführt werden. Die Farbe des Niederschlages hatte sich hierbei kaum verändert, aber das Filtrat schied beim Erkalten eine nicht unbeträchtliche Menge prachtvoller, weisser Krystallblättchen aus, die den lebhaftesten Perlmutterglanz zeigten. Die Elementaranalyse zeigt, dass dieselben den „äthylirten, weissen Präcipitat“ darstellen.

I. 0.3135 g Substanz ergaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei unter Vorlage von Silberfittern im kalten Theil des Rohrs 0.0935 g Kohlensäure, entsprechend 0.0255 g Kohlenstoff und 0.0742 g Wasser, entsprechend 0.0082 g Wasserstoff.

II. 0.3425 g Substanz ergaben nach der Methode von Will und Varrentrapp 0.1105 g Platin, entsprechend 0.0156 g Stickstoff.

Theorie für			Versuch
	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{Hg} < \\ \diagdown \\ \text{NHC}_2\text{H}_5 \end{array}$		
C	8.58 pCt.		8.20 pCt.
H	2.15 -		2.55 -
N	5.01 -		4.60 -

Es war sehr wahrscheinlich, dass das Oxymercuräthylaminchlorid ebenfalls von gelber Farbe sein werde. Deshalb wurde der ungelöst gebliebene Niederschlag am Rückflusskühler während einiger Stunden mit viel Wasser im Kochen erhalten. Die Farbe des Präcipitats ging dabei schliesslich ins rein Schwefelgelbe über, und die davon ausgeführte Analyse bestätigt die Bildung von Oxymercuräthylaminchlorid.

I. 0.3923 g Substanz ergaben in Salzsäure aufgelöst und durch Schwefelwasserstoff präcipitirt 0.3677 g Quecksilbersulfid, entsprechend 0.3170 g Quecksilber. In Procenten: 80.85 pCt.

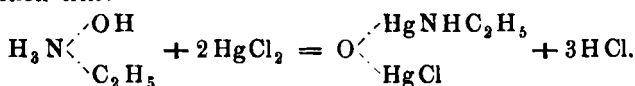
II. 0.3083 g Substanz lieferten nach der Methode von Will und Varrentrapp 0.0675 g Platin, entsprechend 0.0095 g Stickstoff. In Procenten: 3.09 pCt.

III. 0.4347 g Substanz gaben mit gebranntem Kalk im einseitig geschlossenen Rohr erhitzt 0.1385 g Chlorsilber, entsprechend 0.0342 g Chlor. In Procenten: 7.85 pCt.

	Theorie für $\begin{array}{c} \text{HgCl} \\ \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{HgNHC}_2\text{H}_5 \end{array}$	Versuch
Hg	80.72 pCt.	80.85 pCt.
N	2.82 -	3.09 -
C	4.84 -	—
H	1.21 -	—
Cl	7.16 -	7.85 -
O	3.25 -	—
	100.00 -	

Die von dem Oxymercuräthylaminchlorid abfiltrirte, wässrige Flüssigkeit lieferte bei der Concentration zunächst undeutlich krystallisiertes und in Häuten ausgeschiedenes Oxymercuräthylaminchlorid (dasselbe ist in Wasser etwas löslich) und beim weiteren Eindampfen grosse, breite Krystallblätter, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Diese Lösung giebt mit Kali einen Niederschlag von Quecksilberoxyd, und entwickelt damit beim Erwärmen viel Aethylamin. Wahrscheinlich sind dieselben ein Doppelsalz von Quecksilberchlorid und Aethylaminchlorhydrat.

Vorstehende Untersuchung liefert also den Beweis, dass die Reaction von Aethylamin auf Sublimat analog verläuft, wie die des Ammoniaks auf Sublimat, dass aber der entstehende äthylirte Präcipitat im Entstehungszustand durch Wasser viel leichter oxydirbar ist, als der gewöhnliche, unschmelzbare, weisse Präcipitat; oder dass die wässrige Aethylaminlösung theilweise als Ammoniumverbindung in Reaction tritt:



Vermuthlich werden alkoholische Lösungen von Sublimat und Aethylamin ein einheitlicheres Produkt liefern, ähnlich wie dies Carl Forster ¹⁾ für den phenylirten, weissen Präcipitat gefunden hat.

Delft, Mitte November 1879.

555. Ch. Rudolph: Ueber das Produkt der Einwirkung von Eisenchlorid auf Orthodiamidobenzol.

[Mittheilung aus dem Göttinger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 22. November; verlesen in der Sitzung von A. Pinner.)

Die im 16. Hefte dieser Berichte erschienene Abhandlung von A. Koch veranlasst mich, die ersten Resultate einer Arbeit über die

¹⁾ Diese Berichte VII, 294.