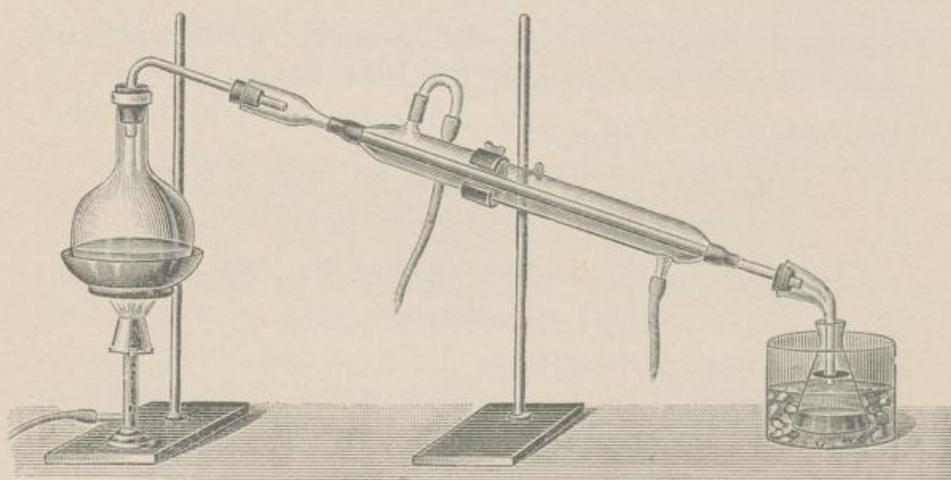




einem Korken verschlossen, der ein kurzes Knierohr trägt. An dieses schliesst sich ein langer absteigender Kühler, an dessen unterem Ende ein gebogener Vorstoss befestigt wird. Derselbe taucht in einen offenen Erlenmeyerschen Kolben, in welchem sich etwas Eiswasser befindet, bis dicht unter die Oberfläche des Wassers (Fig. 3).

Wird der Kolben auf dem Sandbade erhitzt, so müssen zunächst Luftblasen am Ende des Vorstosses entweichen —

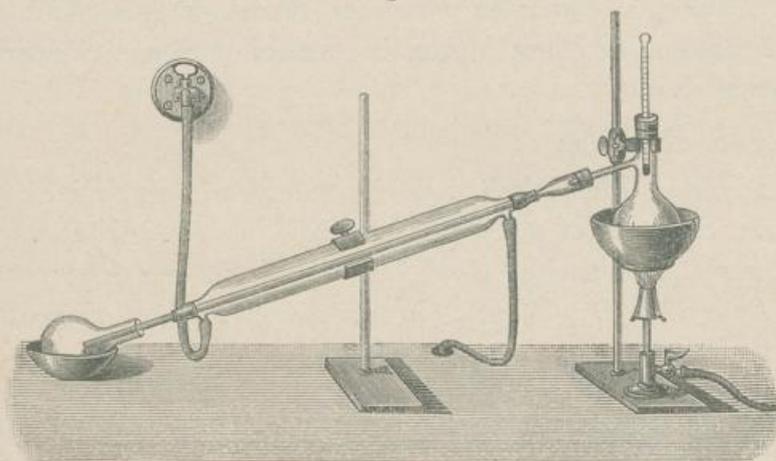
Fig. 3.



sonst ist der Apparat undicht; dann beginnt unter starkem Schäumen das Aethylbromid überzudestillieren und sinkt in dem vorgelegten Kolben unter dem Wasser zu Boden. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, als noch Aethylbromid übergeht. Durch allmähliches Tieferstellen des Erlenmeyerschen Kolbens sorgt man dafür, dass der Vorstoss stets nur ein wenig in das Wasser eintaucht. Das Destillat wird im Scheidetrichter sorgfältig vom Wasser getrennt, in einer Kältemischung aus Schnee oder klein zerstoßnem Eis (3 Teile) und Kochsalz (1 Teil) stark abgekühlt und so lange mit reiner, konzentrierter Schwefelsäure tropfenweise versetzt, bis diese sich am Boden des Gefäßes ansammelt. Der Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure befreit das Aethylbromid von einer geringen Menge Aether, welcher bei der Darstellung

als Nebenprodukt entsteht. Von der den Aether gelöst enthaltenden Schwefelsäure wird das Aethylbromid im Scheidetrichter abgehoben, darauf mit seinem mehrfachen Volumen Eiswasser zweimal durchgeschüttelt und, nachdem es wieder sorgsam vom Wasser getrennt worden ist, auf einige etwa erbsengrosse Stückchen entwässertes Calciumchlorid gegossen, welche sich in einem trockenen Fraktionierkölbchen befinden. Dasselbe soll von der Flüssigkeit etwa zur Hälfte angefüllt

Fig. 4.



werden. Man lässt es verkorkt etwa 24 Stunden in einem kalten Raume (Eisschrank) stehen, senkt dann mit Hilfe eines durchbohrten Korkstopfens ein Thermometer so weit ein, dass dessen Quecksilbercylinder sich etwas unterhalb des seitlichen Abflussrohres befindet, verbindet dieses mit einem trockenen, langen absteigenden Kühler und destilliert das Aethylbromid langsam ab, wobei man zweckmässig den Kolben nicht direkt, sondern in einem Wasserbade von etwa  $50^{\circ}$  erwärmt<sup>1)</sup>. Das

<sup>1)</sup> Flüssigkeiten, welche unter  $100^{\circ}$  sieden, kann man direkt über dem als Trockenmittel verwendeten Calciumchlorid abdestillieren. Höher siedende Flüssigkeiten sind vorher davon abzugießen oder, wenn sie sich nicht klar abgiessen lassen, abzufiltrieren. Bei höher siedenden Flüssigkeiten empfiehlt es sich, sie mit dem Trockenmittel auf dem Wasserbade einige Zeit zu erwärmen und ab und zu umzuschütteln, wodurch das Trocknen sehr beschleunigt wird.



## Darstellung:

10 g roter Phosphor,  
50 g Alkohol,  
100 g Jod.

In einen etwa 300 ccm fassenden Rundkolben, welcher in ein kaltes Wasserbad taucht, bringt man 10 g roten Phosphor und 50 g Alkohol und fügt in kleinen Portionen 100 g trockenes, gepulvertes Jod im Laufe etwa einer Stunde und unter häufigem Umschwenken des Kolbens hinzu. Dann verbindet man den Kolben mit einem Rückflusskühler und überlässt das Gemisch unter zeitweisem Umschütteln ungefähr 12 Stunden sich selbst. Zur Vollendung der Reaktion erhitzt man es nun 1 Stunde auf dem siedenden Wasserbade, ersetzt darauf den Rückflusskühler durch einen absteigenden Kühler, den man mittelst eines Knierohres mit dem Kolben verbindet, und destilliert den Inhalt des letzteren aus dem siedenden Wasserbade, solange überhaupt noch etwas übergeht. Das durch eine geringe Menge Jod braunrot gefärbte Destillat wird in einem Scheidetrichter durch zweimaliges Durchschütteln mit dem etwa dreifachen Volumen Wasser von Alkohol befreit, darauf abermals mit Wasser übergossen und so lange tropfenweise mit Natronlauge versetzt, bis die untere Schicht, das Aethyljodid, nach dem Durchschütteln völlig farblos erscheint. Das von der wässerigen Flüssigkeit sorgfältig abgelassene Aethyljodid lässt man auf einige Stückchen entwässertes Calciumchlorid fließen, welche sich in einem Fraktionierkolben von 100 ccm Inhalt befinden. Nach eintägiger Einwirkung des Calciumchlorids bringt man den Fraktionierkolben, dem man einen langen absteigenden Kühler angefügt hat, in ein siedendes Wasserbad und destilliert das Aethyljodid mit eingesenktem Thermometer ab, wobei die ganze Masse zwischen 71—73° übergeht.

Je nach der Reinheit des verwendeten Jods erhält man aus 100 g desselben 100—108 g Aethyljodid, also bis 88 Prozent der theoretisch möglichen Menge. Das Präparat wird in einer gut schliessenden Flasche, vor Licht geschützt, auf-



## Darstellung:

140 g absoluter Alkohol,  
107 g konzentrierte Schwefelsäure.

Zu 107 g roher englischer Schwefelsäure (92prozentig), welche sich in einem Rundkolben von etwa 0,4 Liter Inhalt befinden, giesst man schnell und ohne zu kühlen unter Umschwenken des Kolbens 140 g absoluten Alkohol<sup>1)</sup>, wobei eine beträchtliche Temperaturerhöhung eintritt, und erwärmt darauf die Mischung noch etwa 2 Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade. Das Reaktionsgemisch enthält neben der gebildeten Estersäure noch freie Schwefelsäure und unveränderten Alkohol. Nachdem die Flüssigkeit völlig erkaltet ist, verdünnt man sie durch allmählichen Zusatz von etwa 1½ Liter kaltem Wasser (besser noch anfänglich Eis), wobei man die eintretende Erwärmung nach Möglichkeit mässigt, giesst die Lösung in eine Porzellanschale und neutralisiert sie mit aufgeschlämmtem Calciumcarbonat unter stetem Umrühren. Letztere Operation wird im Digestorium ausgeführt, da das entweichende Kohlendioxyd Teilchen der stark sauren Flüssigkeit mit sich fortreisst, welche die Atmungsorgane belästigen, wenn sie in diese gelangen. Durch den Zusatz von Calciumcarbonat wird

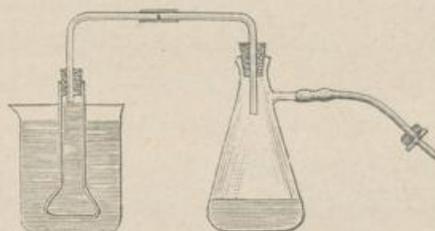
<sup>1)</sup> Im Anschluss hieran sei die Darstellung von *wasserfreiem Alkohol* beschrieben: Starker Alkohol (4 Teile) wird mit nussgrossen Stücken von frisch gebranntem Kalk (1 Teil) mehrere Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade gekocht, dann abdestilliert. Enthielt der verwendete Alkohol mehr als 5 Prozent Wasser, so muss die Operation wiederholt werden.

Geringe Mengen von Wasser im Alkohol lassen sich dadurch erkennen, dass ein solcher Alkohol, wenn er mit völlig weiss gebranntem Kupfervitriol in einem gut verschlossenen Gefässe längere Zeit unter häufigem Umschütteln in Berührung bleibt, denselben blau färbt. Absoluter Alkohol lässt ihn ungefärbt. Auch durch eine Lösung von Baryumoxyd in absolutem Alkohol sind selbst Spuren von Wasser in einem Alkohol nachweisbar; bei Zusatz von wasserhaltigem Alkohol zu jener Lösung entsteht ein Niederschlag von Baryumhydroxyd.

Ueber die Entfernung derjenigen Verunreinigungen des Alkohols, welche die Färbung der alkoholischen Kalilauge veranlassen, vergl. Erdmann, Organische Präparate (Enke, Stuttgart 1894) 92.

die Schwefelsäure in (fast) unlöslichen Gips verwandelt, während das äthylschwefelsaure Calcium in Lösung bleibt. Der Gips wird abfiltriert, entweder durch ein Faltenfilter oder weit bequemer mit Hilfe eines Pukallschen Thonfilters (Ber. [1893] 26,1164) (Fig. 5). Verwendet man letzteres, so giesse man die zu filtrierende Flüssigkeit in ein starkwandiges Becherglas, welches nur so weit ist, dass die Thonzelle bequem — und zwar bis fast auf den Boden — eingesenkt werden kann, evakuire den Apparat und schraube den Quetschhahn zu; die

Fig. 5.



Filtration geht dann von selbst weiter von statten. Der Gips wird gewöhnlich so trocken abgesaugt, dass ein Auswaschen nicht lohnend ist<sup>1)</sup>. Das Filtrat wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade so lange mit einer konzentrierten Kaliumcarbonatlösung allmählich versetzt, bis es eben schwach alkalisch reagiert; dabei bildet sich durch Wechselzersetzung äthylschwefelsaures Kalium, welches in Lösung bleibt, und Calciumcarbonat, welches als unlöslicher Niederschlag ausfällt. Die Lösung wird von dem Niederschlage abfiltriert und auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation eingedampft, wobei die Lösung (um die stets eintretende partielle Verseifung herabzumindern) dauernd schwach alkalisch zu halten, eventuell wieder mit einigen Tropfen Kaliumcarbonatlösung zu versetzen ist. Das äthylschwefelsaure Kalium krystallisiert beim Erkalten der konzentrierten, wässrigen Lösung in glänzenden, farblosen Blättern. Zur weiteren Reinigung wird es aus Alkohol von 86 Gewichtsprozent umkrystallisiert. Das zugesetzte Kalium-

<sup>1)</sup> Dagegen müssen die Thonfilter, bevor sie aufs neue in Gebrauch genommen werden, durch Durchsaugen von Wasser ausgewaschen werden.



kann (theoretisch) beliebige Mengen allmählich hinzuffliessen-  
den Alkohols in Aether überführen.

Darstellung:

180 g konzentrierte Schwefelsäure,  
100 g Alkohol von 86 Gewichtsprozent,  
400 g " " 86 " "

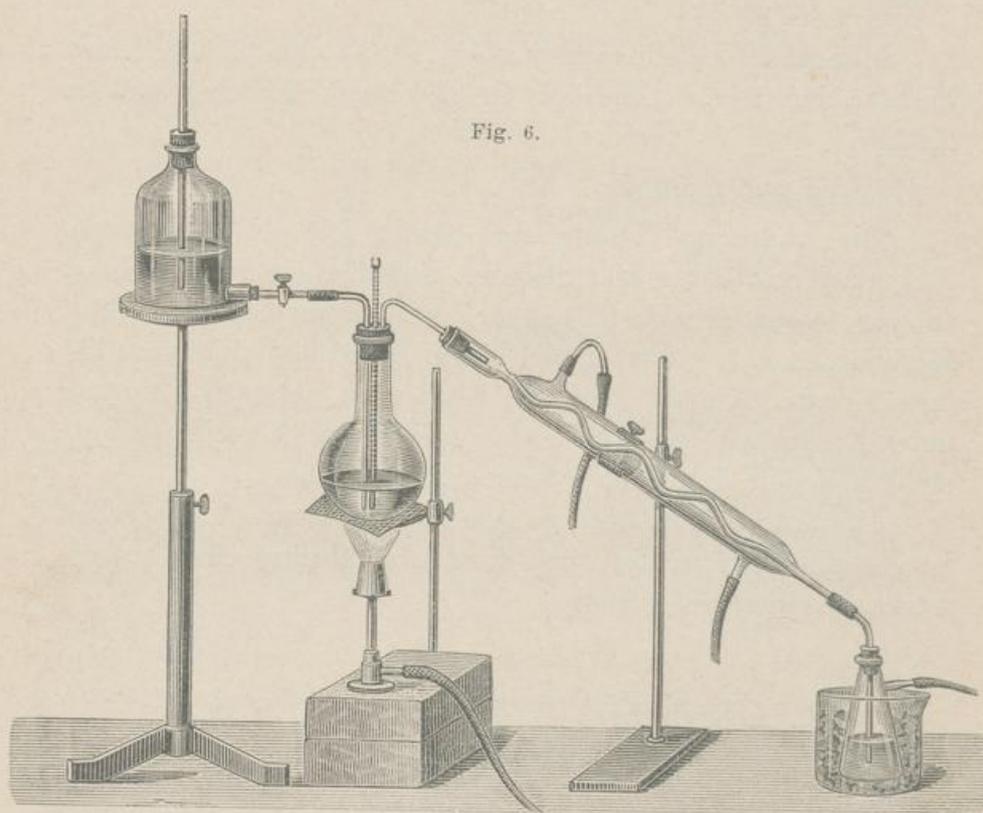


Fig. 6.

In einem ungefähr  $\frac{1}{2}$  Liter fassenden Rundkolben wird ein Gemisch von 180 g roher, konzentrierter Schwefelsäure und 100 g Alkohol von 86 Gewichtsprozent auf einem Drahtnetz auf  $140^{\circ}$  erhitzt. Der Kolben trägt einen dreifach durchbohrten Korken (gut schliessend!), durch dessen eine Bohrung ein in die Flüssigkeit tauchendes Thermometer geführt ist, während durch die andere ein ebenfalls in die Flüssigkeit hineinreichendes, unten spitz ausgezogenes Rohr die Verbindung des

Kolbens mit dem Alkoholreservoir (Flasche oder Hahntrichter) herstellt und durch die dritte Bohrung ein Knierohr den Anschluss des Kolbens an einen langen, gut wirkenden (Schlangen-) Kühler vermittelt. An das Kühlrohr ist ein gebogenes Glasrohr angesetzt, das bis nahe zum Boden der in gestossenem Eis stehenden Vorlage hinabreicht. Etwa nicht kondensierte Aetherdämpfe werden durch den an die Vorlage angelegten Schlauch in die Digestoriumsventilation <sup>1)</sup> oder ins Freie geleitet (Fig. 6).

Ist die Temperatur des Gemisches auf 140° gestiegen, so lässt man so rasch weiteren Alkohol hinzuffliessen, als Flüssigkeit aus dem Kolben in die Vorlage destilliert. Die Temperatur muss nahezu konstant zwischen 140 und 145° bleiben, sonst wird die Ausbeute an Aether vermindert. Durch langsames oder schnelleres Hinzuffliessen von Alkohol lässt sie sich leicht innerhalb dieser Grenzen halten.

Gewöhnlich unterbricht man die Destillation, wenn ungefähr die vierfache Menge des ursprünglich mit der Schwefelsäure gemischten Alkohols hinzugeflossen ist. Bei richtig geleitetem Prozesse soll das Destillat aus zwei Schichten bestehen; es enthält neben Aether noch Wasser, Alkohol und schweflige Säure. Um daraus den Aether abzuscheiden, schüttelt man es mit dem gleichen Volumen Wasser, dem man etwas Natronlauge zusetzt, trennt den spezifisch leichteren Aether von der alkalischen Flüssigkeit und destilliert ihn darauf aus dem Baumannschen Sicherheitswasserbade <sup>2)</sup> (Fig. 7), wobei man sich behufs Vermeidung von Verlusten und Verhütung von Feuergefahr (durch die äusserst leicht entzündlichen Aetherdämpfe) eines gut wirkenden Schlangen- oder Kugelkühlers bedient. Dabei bleibt die Hauptmenge des von dem Aether gelösten Wassers im Destillationskolben zurück, während Aether, noch gemengt mit etwas Alkohol und Wasser, übergeht. Das Destillat lässt man einen Tag über ent-

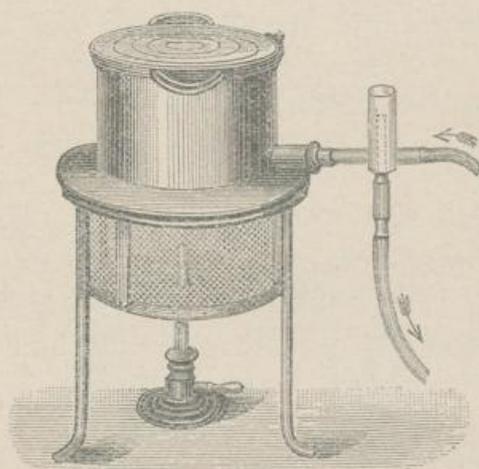
<sup>1)</sup> In der dann aber keine Lockflamme brennen darf.

<sup>2)</sup> Man achte darauf, dass die am Boden des Untersatzes befindliche, zum Anzünden der Flamme dienende Oeffnung während der Destillation geschlossen sei.

wässertem, gekörnten Calciumchlorid stehen und fraktioniert es dann mit eingesenktem Thermometer aus einem Sicherheitswasserbade, wobei man die letzten Anteile, welche relativ am alkoholreichsten sind, nicht mit überdestilliert, selbst wenn sie noch den richtigen Siedepunkt besitzen.

Der so erhaltene Aether ist schon für die meisten Zwecke verwendbar, obwohl ihm noch immer kleine Mengen von

Fig. 7.



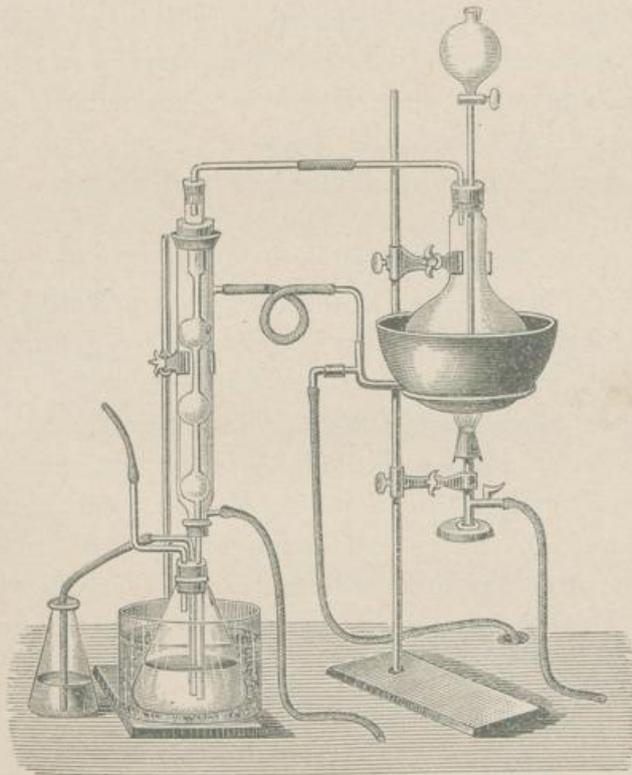
Alkohol und Wasser hartnäckig anhaften, deren völlige Entfernung schwierig ist (vergl. unten).

Grössere Mengen Aether sollen nie mit einfachen Liebig'schen Kühlern abdestilliert werden; selbst wenn diese besonders lang sind, werden die Aetherdämpfe nicht vollständig kondensiert, wodurch Feuersgefahr veranlasst wird. Viel zweckmässiger bedient man sich der Kugelkühler etwa in der in Fig. 8 dargestellten Anordnung. Ist das Kühlwasser nicht kalt genug, so umgiebt man die Vorlage mit klein gestossenem Eis. Sehr grosse Mengen Aether oder ätherische Lösungen kann man aus Kolben von viel geringerem Volumen in der Art destillieren, dass man sie allmählich in den im Wasserbade erhitzten Kolben durch einen Tropftrichter einfliessen lässt und immer wieder nachfüllt. Dabei ist aber unbedingt die Anwendung eines Sicherheitswasserbades anzuraten — nicht,

wie in der Figur gezeichnet, das Erhitzen mit offener Flamme — da sonst die (z. B. beim Nachfüllen) aus dem Tropftrichter herabfliessenden Aetherdämpfe sich leicht an der untenstehenden offenen Flamme entzünden.

Aether, sowie andere niedrig siedende, feuergefährliche Flüssigkeiten (Schwefelkohlenstoff, Ligroin etc.) sind nie in

Fig. 8.



dünnwandigen Kolben aufzubewahren. Werden dieselben fest verkorkt, so platzen sie, wenn die Temperatur des Aufbewahrungsraumes um nur wenige Grade steigt, weil dann die Tension der eingeschlossenen Dämpfe sogleich stark wächst. Werden sie aber lose verstopft, so entweichen die leicht brennbaren Dämpfe, welche mit der umgebenden Luft ein explosives Gemisch bilden. Zum Aufbewahren solcher Stoffe sind nur starke, gut verschliessbare Flaschen verwendbar.

*Darstellung von absolutem Aether:*

Handelt es sich um die Darstellung von reinem, wasser- und alkoholfreien Aether, so wäscht man das auf obige Weise hergestellte oder das käufliche Produkt 4—5mal mit kleinen Mengen Wasser, trocknet den abgehobenen Aether dann mehrere Stunden lang mit gekörntem Calciumchlorid, giesst ihn von diesem ab und lässt ihn mit einigen dünnen, zwischen Filtrierpapier gut abgepressten Scheiben Natrium so lange in einer mit einem Uhrglase bedeckten Flasche an einem kalten Orte unter zeitweiligem Umschütteln stehen, als noch Wasserstoffentwicklung stattfindet. Besser als Natriumscheiben wirkt Natrium in Drahtform, und noch vorteilhafter ist die Anwendung der flüssigen Kalium-Natriumlegierung (Lassar-Cohn, Ann. [1895] 284, 229). Der so von den letzten Wasser-, Alkohol- (und Aldehyd-)Resten befreite Aether wird über dem Natrium durch einen absolut trockenen Kühler aus dem Sicherheitswasserbade in eine mit Eiswasser gekühlte Vorlage destilliert, die vor dem Zutritt von Luftfeuchtigkeit durch ein aufgesetztes, offenes Calciumchloridrohr geschützt ist. Die ersten überdestillierenden Tropfen Aether giebt man verloren.

Infolge seiner Löslichkeit in Wasser geht bei diesem Reinigungsverfahren eine erhebliche Menge des Aethers verloren. Sie kann durch Destillation der Waschwässer wieder gewonnen werden, was aber beim Arbeiten im kleinen Massstabe nicht lohnt.

*Eigenschaften:*

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Siedepunkt  $35^{\circ}$ . Spez. Gew. 0,718 bei  $15,6^{\circ}$ . Mit Wasser nicht mischbar; indessen lösen bei  $17,5^{\circ}$  12 Teile Wasser 1 Teil Aether und umgekehrt 35 Teile Aether 1 Teil Wasser. Die Gegenwart von Alkohol im Aether erhöht noch die Löslichkeit. Auch in konzentrierter Salzsäure löslich. Mischt sich mit Alkohol in jedem Verhältnis. Aeusserst leicht entzündlich, brennt mit leuchtender Flamme. Sein schwerer Dampf (welches spez. Gew., auf Luft bezogen?) fliesst noch leichter als das Kohlendioxyd an den Wänden der Gefässe hinunter



## Darstellung:

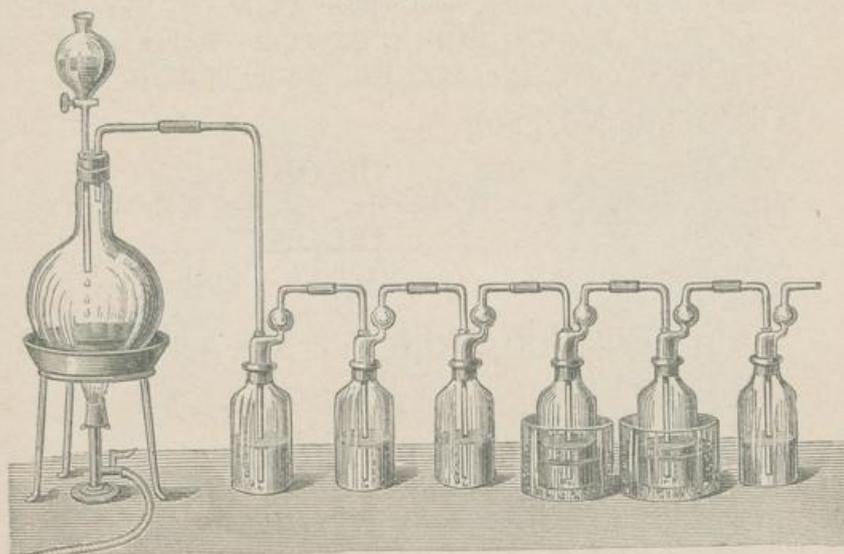
25 g Alkohol,  
150 g konzentrierte Schwefelsäure,  
300 g Alkohol,  
600 g konzentrierte Schwefelsäure,  
2 × 50 ccm Brom.

In einem ungefähr 2 Liter fassenden Rundkolben erhitzt man ein Gemisch von 25 g Alkohol und 150 g roher, konzentrierter Schwefelsäure auf dem Sandbade oder Asbestdrahtnetz (vergl. Chem.-Ztg. Rep. [1895] 19,<sup>96</sup>) nicht zu stark, bis die Gasentwicklung im vollen Gange ist, und lässt dann aus einem zu einer Spitze ausgezogenen Tropftrichter ein Gemisch von 300 g Alkohol mit 600 g konzentrierter Schwefelsäure (hergestellt im Rundkolben durch Zugabe des Alkohols zu der Schwefelsäure unter Umschwenken des Kolbens) in dem Masse nachfließen, dass bei gleichmässiger, ziemlich lebhafter Gasentwicklung kein starkes Schäumen des Kolbeninhaltes stattfindet. Um ein Entweichen des Gases durch den Tropftrichter zu verhindern, halte man das Rohr desselben stets mit Flüssigkeit ganz angefüllt. Erhitzt man zu stark, so tritt Verkohlung und sehr starkes Schäumen ein; dann ist der Kolben zu entleeren und frisch zu beschicken. Das sich entwickelnde Gas leitet man zunächst durch drei Waschflaschen [Fig. 9<sup>1)</sup>], von denen die erste konzentrierte Schwefelsäure, die anderen beiden verdünnte Natronlauge enthalten. Die Schwefelsäure hält beigemengte Alkohol- und Aetherdämpfe, die Natronlauge Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd zurück. Erst nachdem die Luft aus dem Apparate verdrängt ist, setzt man ihn mit den beiden zur Absorption des Aethylens bestimmten, weiten Waschflaschen in Verbindung. Dieselben enthalten je 50 ccm (= 157 g) Brom unter einer etwa 1 cm hohen Wasserschicht und stehen in mit kaltem Wasser gefüllten,

<sup>1)</sup> Statt des gezeichneten Apparates kann man sich auch des von Erlenmeyer und Bunte (Ann. [1873] 168,<sup>64</sup>) angegebenen einfachen Apparates bedienen, in dem das Aethylen, welches eine lange Schicht Brom durchstreichen muss, vorzüglich absorbiert wird.

starkwandigen Kühlgefässen. Das Abmessen und Einfüllen des Broms erfolgt im Digestorium; bei allen Manipulationen mit dem Brom ist besondere Vorsicht geboten. Der durch das Brom hindurchstreichende Gasstrom reisst Bromdämpfe mit sich fort, die man in oder besser über verdünnter Natronlauge auffängt. Sobald das Brom völlig in Aethylenbromid übergeführt, d. h. entfärbt ist, wird das Einleiten von Aethylen

Fig. 9.

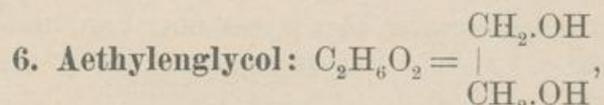


unterbrochen oder neue Mengen von Brom der Einwirkung des Gasstromes ausgesetzt, eventuell unter frischer Beschickung des Entwicklungskolbens und der ersten drei Waschflaschen. Das erhaltene Rohprodukt wäscht man im Scheidetrichter mehrfach mit Wasser, dem man schliesslich etwas Natronlauge zusetzt, und lässt es mit gekörntem Calciumchlorid etwa 24 Stunden unter zeitweisem Umschütteln stehen. Nach dem Abgiessen vom Calciumchlorid wird es rektifiziert. Der Ertrag an Aethylenbromid beläuft sich auf etwa 300 g.

#### Eigenschaften:

Farblose Flüssigkeit, die in der Kälte krystallinisch erstarrt, dann bei  $9,5^{\circ}$  schmilzt. Siedet bei  $131,5^{\circ}$ . Spez. Gew. 2,1785 bei  $20^{\circ}$ . Durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung

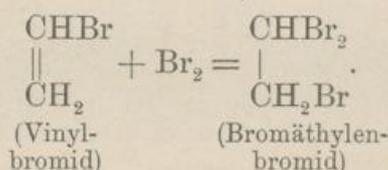
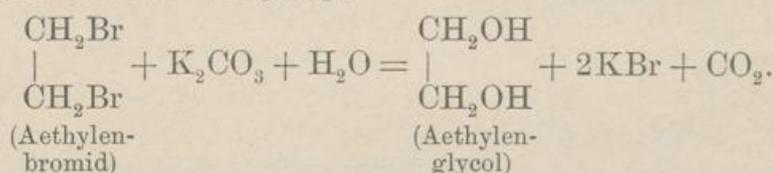
von Aethylenbromid mit gekörntem Zink (nicht Zinkstaub anwenden!) wird Aethylen wieder abgespalten. Liefert, mit überschüssiger alkoholischer Kalilösung gekocht, Acetylen.



Aethylenalkohol, 1,2-Aethandiol.

*Litteratur:* Wurtz, Compt. rend. (1856) **43**,199; Zeller, Hüfner, J. pr. Ch., N. F. (1874) **10**,271, (1875) **11**,229; Erlenmeyer, Ann. (1878) **192**,250; Grosheintz, Bull. (1879) [2] **31**,293.

Chemischer Vorgang:



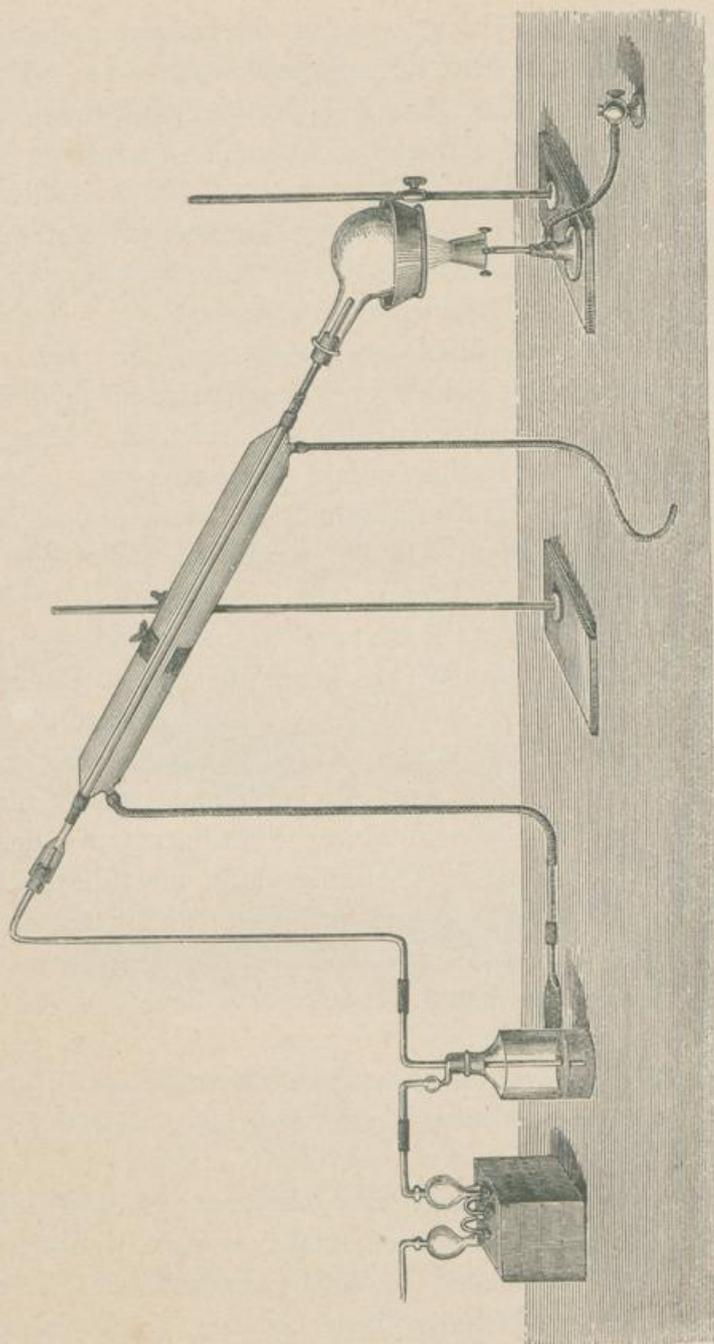
Darstellung:

188 g Aethylenbromid,  
138 g Kaliumcarbonat,  
1 Liter Wasser.

188 g Aethylenbromid, 138 g reines Kaliumcarbonat und 1 Liter Wasser werden in einem 2 Liter fassenden Rundkolben auf dem Sandbade am langen Rückflusskühler so lange (18–20 Stunden) im Sieden gehalten, bis alles Aethylenbromid verschwunden ist. Hierbei entweicht neben Kohlendioxyd Vinylbromid (Bromäthylen),  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$ , welches in einem mit Brom beschickten <sup>1)</sup> und mit dem Kühler luftdicht in Ver-

<sup>1)</sup> Das Einfüllen von Brom in den Apparat geschieht durch vorsichtiges Aufsaugen, wobei man, um nicht etwa Bromdämpfe in den

Fig. 10.



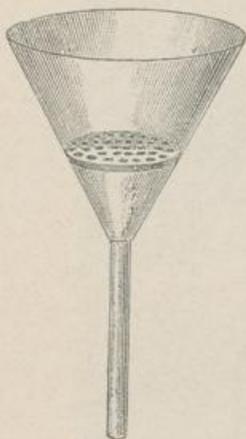
Mund zu bekommen, eine Woulf'sche Flasche zwischen den Apparat und den Ansaugeschlauch einschaltet. Die Füllung geschieht im Digestorium. Man vermeide das Einatmen von Bromdämpfen.

bindung gesetzten Geisslerschen Kugelapparat als Bromäthylenbromid,  $C_2H_3Br_3$ , aufgefangen werden kann. Zwischen den Kühler und den Kugelapparat schaltet man zweckmässig eine Waschflasche mit nicht zu konzentrierter Natronlauge ein.

Durch Einbringen von langen, dünnen Holzstäbchen in den Kolben kann man das Sieden und die Mischung des Oeles mit der wässerigen Lösung erleichtern.

Nach beendeter Reaktion giesst man den noch warmen Kolbeninhalt in eine Schale und dampft ihn auf dem Wasser-

Fig. 11.



bade ein, bis sich reichliche Mengen von Kaliumbromid auszuschcheiden beginnen. Die erkaltete Masse wird nun mit absolutem Alkohol zerrieben, wobei das Glycol in Lösung geht, während Kaliumbromid ungelöst zurückbleibt. Letzteres wird auf der Wittschen Filtrierplatte (Ber. [1886] 19,918) (Fig. 11) scharf abgesaugt und mit absolutem Alkohol etwas ausgewaschen.

Aus dem Filtrat entfernt man den Alkohol durch Destillation aus dem Oel- oder Kochsalzbade<sup>1)</sup> und destilliert den Rückstand aus einem höchstens zu  $\frac{1}{3}$  davon angefüllten Fraktionierkolben im Oel-

bade so lange, bis nur noch eine trockene, in der Regel etwas braun gewordene Masse zurückbleibt. Das erhaltene Destillat wird nun mit eingesenktem Thermometer fraktioniert. Man fängt drei Fraktionen auf: Bis  $110^\circ$ ,  $110-170^\circ$ ,  $170$  bis  $200^\circ$ .

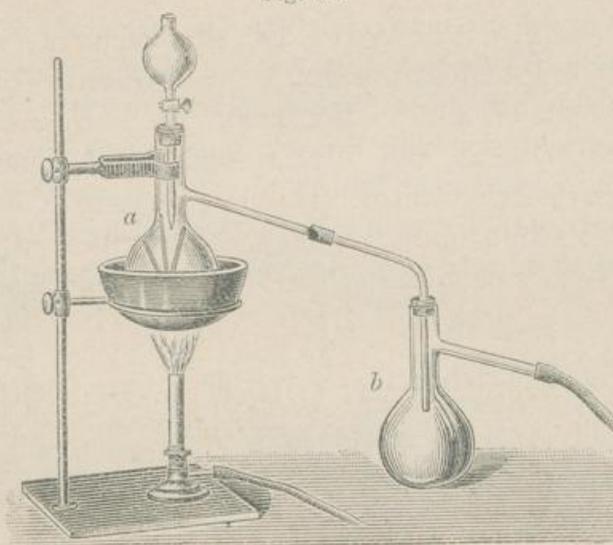
Das reine Glycol wird aus dem zwischen  $170$  und  $200^\circ$  übergegangenen Anteil durch fraktionierte Destillation gewonnen. Der zwischen  $110-170^\circ$  siedende Anteil enthält eine nur geringe Menge Glycol, welche nach abermaliger Konzentration der Fraktion auf dem Wasserbade durch Destillation erhalten werden kann. — Die Ausbeute an Glycol

<sup>1)</sup> Eine 40prozentige Kochsalzlösung siedet bei  $108,5^\circ$ .

beträgt gewöhnlich 20—22 g = etwa 35 Prozent der theoretischen. Abgesehen von dem Verluste, welcher durch die das Vinylbromid liefernde Nebenreaktion bedingt wird, erleidet man eine weitere Einbusse dadurch, dass sich beim Eindampfen der verdünnten, wässrigen Glycollösung in der Schale unter gewöhnlichem Luftdruck eine erhebliche Menge von Glycol mit den Wasserdämpfen verflüchtigt.

Dieser Verlust kann verringert werden, wenn man das Eindampfen der Glycollösung bei stark vermindertem Druck vornimmt, wozu der in Fig. 12 dargestellte Apparat dient.

Fig. 12.



In den Kolben *a*, der in einem Kochsalzbade steht, lässt man von Zeit zu Zeit aus dem Tropftrichter die zu konzentrierende Glycollösung fließen, doch stets nur so viel, dass der Kolben zu höchstens  $\frac{1}{3}$  angefüllt ist. Auch hier bewirken einige hineingestellte Holzstäbchen ein gleichmässigeres Sieden. Der Kolben *b* steht in möglichst kaltem Wasser und ist direkt mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Die verwendeten Korken müssen absolut luftdicht schliessen. Bevor man den Apparat füllt, evakuiert man ihn, um zu prüfen, ob er die starke Druckverminderung aushält, ohne durch den äusseren Luftdruck zertrümmert zu werden.

Das Bromäthylenbromid wird erhalten, indem man den Inhalt des Geisslerschen Apparates in einen zur Hälfte mit Wasser gefüllten Scheidetrichter entleert und allmählich so lange Natronlauge hinzusetzt, bis die untere, ölige Schicht beim Durchschütteln farblos geworden ist. Das so von überschüssigem Brom befreite Bromäthylenbromid wird abgelassen, nochmals mit reinem Wasser durchgeschüttelt, sorgfältig davon getrennt und nach 24stündigem Stehen über entwässertem Calciumchlorid von diesem abgegossen und fraktioniert.

Eigenschaften:

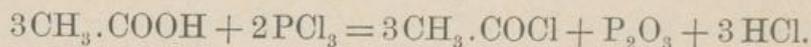
Das Aethylenglycol ist eine farblose, dicke, süßschmeckende Flüssigkeit, erstarrt bei starker Abkühlung und schmilzt dann bei  $11,5^{\circ}$ . Siedepunkt  $197^{\circ}$ . Spez. Gew. 1,125 bei  $0^{\circ}$ . Mischt sich mit Wasser und mit Alkohol in jedem Verhältnis, jedoch nicht mit Aether.

Das Bromäthylenbromid (Vinyltribromid, *1,1,2-Tribromäthan*) ist eine farblose, bei  $188$ — $189^{\circ}$  siedende Flüssigkeit.

7. Acetylchlorid:  $C_2H_3ClO = CH_3 \cdot COCl$ ,  
*Aethanoylchlorid.*

*Litteratur:* Béchamp, Jahresb. f. 1855, 504, f. 1856, 427; Thorpe, Chem. Soc. (1880) 37,186; Bothamley, Thompson, Chem. News (1890) 62,191.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

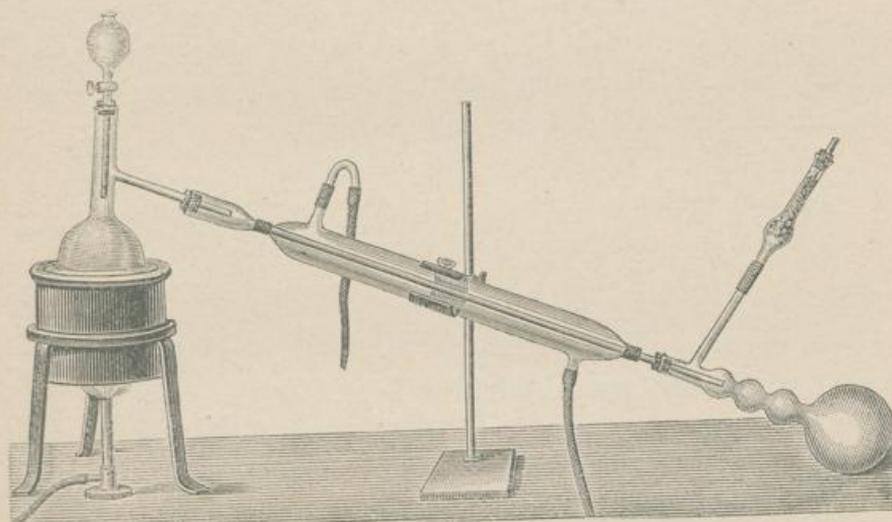
120 g Eisessig,  
90 g Phosphortrichlorid.

Zu 120 g Eisessig, der sich in einem mit langem absteigenden Kühler verbundenen, etwa 300 ccm fassenden Fraktionierkolben befindet, lässt man durch einen Hahntrichter 90 g Phosphortrichlorid ziemlich rasch hinzutropfen. Die Flüssigkeiten mischen sich anfangs unter gelinder Erwärmung,

und Chlorwasserstoff entweicht in reichlicher Menge. Alsbald trübt sich das Gemisch und teilt sich in zwei Schichten, deren obere, leicht bewegliche das entstandene Acetylchlorid enthält, während die untere, dickflüssige aus einem Gemisch von Phosphortrioxyd und überschüssigem Eisessig besteht.

Wenn alles Phosphortrichlorid zugegeben ist, erwärmt man den Kolben in einem mit Wasser von  $40-50^{\circ}$  gefüllten Bade, bis die Salzsäuregasentwicklung sehr gering geworden ist, verbindet dann das untere Ende des Kühlers luftdicht mit

Fig. 13.



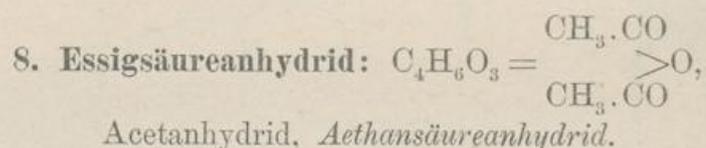
einem Ladenburgschen Fraktionierkolben (Ann. [1888] 247,<sup>s</sup>), dessen Abflussrohr man, um den Zutritt der Luftfeuchtigkeit zu verhindern, mit einem Calciumchloridrohr versieht (Fig. 13), und destilliert das erhaltene Reaktionsprodukt aus dem siedenden Wasserbade so lange noch etwas übergeht. Das Destillat wird nun mit eingesenktem Thermometer aus einem allmählich anzuwärmenden Wasserbade fraktioniert und der zwischen  $51$  und  $56^{\circ}$  siedende Anteil für sich aufgefangen. Gewöhnlich enthält das so dargestellte Acetylchlorid trotz des verwendeten grossen Ueberschusses von Eisessig (wieviel theoretisch erforderlich?) noch etwas Phosphortrichlorid, was leicht zu erkennen ist, indem man 4—5 Tropfen davon mit Wasser über-

giesst (Digestorium!), mit Salpetersäure kocht und auf Phosphorsäure prüft. Ist Phosphorsäure nachweisbar, so giebt man zu dem Acetylchlorid 2—3 g fein gepulvertes, entwässertes<sup>1)</sup> Natriumacetat, lässt einige Stunden damit stehen und destilliert ab, indem man wieder die zwischen 51 und 56° siedende Fraktion getrennt auffängt. — Die Ausbeute beträgt etwa 80 Prozent der theoretischen. Das Präparat muss in zugeschmolzenen Gefässen oder in solchen mit vorzüglich schliessenden Glasstopfen aufbewahrt werden.

**Eigenschaften:**

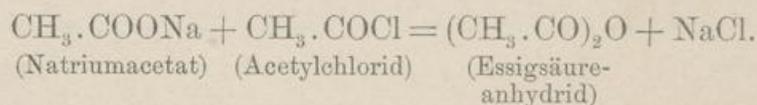
Farblose, erstickend riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 50,9°, spez. Gew. 1,1051 bei 20°. Raucht an feuchter Luft. Liefert bei der Behandlung mit

- a) Wasser: Essigsäure und Salzsäure,
- b) Alkohol: Essigester und Salzsäure,
- c) Ammoniak: Acetamid und Ammoniumchlorid,
- d) Anilin: Acetanilid und salzsaures Anilin.



*Litteratur:* Gerhardt, Ann. (1852) 82,131, (1853) 87,149.

**Chemischer Vorgang:**



**Darstellung:**

60 g entwässertes Natriumacetat,  
50 g Acetylchlorid.

Zu 60 g fein gepulvertem, entwässerten<sup>1)</sup> Natriumacetat, das sich in einer tubulierten, durch einen Vorstoss mit einem

<sup>1)</sup> Um krystallisiertes Natriumacetat,  $\text{CH}_3 \cdot \text{COONa} + 3\text{H}_2\text{O}$ , zu entwässern, erhitzt man es in flachen Schalen aus (emailliertem) Eisen oder

Rückflusskühler verbundenen Retorte von  $\frac{1}{4}$  Liter Inhalt befindet, lässt man aus einem Hahntrichter, der mit einem Korken in den Tubulus der Retorte eingesetzt ist, nach und nach 50 g Acetylchlorid zufließen und kühlt dabei die Retorte durch Einstellen in kaltes Wasser ab. Sobald die schon bei gewöhnlicher Temperatur eintretende Reaktion vorüber ist, rührt man die nunmehr aus einem Gemenge von Kochsalz und Essigsäureanhydrid (nebst etwas überschüssigem Acetat) bestehende Masse mit einem starken Glasstabe tüchtig durch, so dass sie einen dicken Brei bildet, und führt die Umsetzung durch Erhitzen im Wasserbade zu Ende, was man daran erkennt, dass in dem Kühler keine Flüssigkeit mehr kondensiert wird und zurückfließt. Dann senkt man den Kühler abwärts (der Vorstoss ist dabei umzudrehen) und destilliert das gebildete Anhydrid aus der Retorte im Oelbade so weit wie möglich ab. Als Vorlage benutzt man (wie in Fig. 13) ein Ladenburgsches Fraktionierkölbchen, das mit dem Kühlrohr luftdicht verbunden und durch ein angefügtes Calciumchloridrohr vor dem Zutritt feuchter Luft geschützt ist. Das Destillat wird mit wenigen Grammen fein zerriebenem, wasserfreien Natriumacetat versetzt und mit eingesenktem Thermometer rektifiziert. Den zwischen 130 und 142° siedenden Anteil fängt man wieder in einem Destillierkolben (wie oben) auf und fraktioniert ihn nochmals über etwas entwässertem Natriumacetat. — Man erhält etwa 50 g Anhydrid, welches frei von Chlorid ist. Einige Tropfen davon, mit Wasser und

---

aus Nickel. Dabei schmilzt das Salz zunächst in seinem Krystallwasser, welches bei etwa 100° entweicht, und wird dann wieder ziemlich fest. Man erhitzt unter fortwährendem Bewegen des Brenners weiter, bis das wasserfreie Salz noch einmal (bei etwa 319°) schmilzt. Ueberhitzung ist zu vermeiden, da sonst Verkohlungen eintritt. Man nehme das Erhitzen im Digestorium vor, dessen Scheibe zum Schutze der Augen gegen etwaiges Spritzen der heissen Masse heruntergezogen ist. Die Hand schütze man durch Lederhandschuhe oder ein umgewickeltes Handtuch. Das geschmolzene Salz lässt man in der Schale, die man bedeckt hält, so weit erkalten, dass man sie ohne Unbequemlichkeit anfassen kann, schneidet es dann heraus, pulvert es noch warm und bewahrt es in sehr gut schliessenden Gefässen auf. Es ist sehr hygroskopisch.

etwas Salpetersäure gekocht, dürfen mit Silbernitratlösung keinen Niederschlag von Silberchlorid geben.

**Eigenschaften:**

Farblose, stechend riechende Flüssigkeit; zieht, namentlich in warmem Zustande, leicht Blasen auf der Haut. Siedepunkt  $138^{\circ}$ , spez. Gew. 1,08 bei  $15^{\circ}$ . Geht mit Wasser rasch in der Hitze, langsam in der Kälte in Essigsäure über. Löst sich eine Probe Anhydrid beim Schütteln mit kaltem Wasser schon innerhalb einiger Sekunden, so enthält es viel Essigsäure.

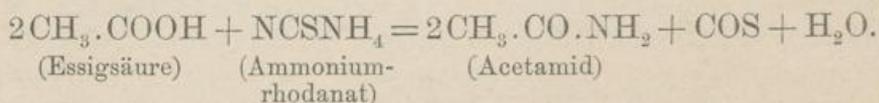
Quantitativ kann man den Gehalt an Essigsäure im Anhydrid bestimmen, indem man eine gewogene Menge des letzteren durch längeres Stehenlassen mit warmem Wasser völlig in Essigsäure überführt und die Menge derselben durch Titrieren ermittelt (analog der Titrierung von rauchender Schwefelsäure). Wie ist der Gehalt an Anhydrid zu berechnen?

Gegen Alkohol, Ammoniak und Anilin verhält es sich analog dem Acetylchlorid.

**9. Acetamid:**  $C_2H_5NO = CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$ ,  
*Aethanamid.*

*Litteratur:* Letts, Ber. (1872) 5,669; Hofmann, Ber. (1882) 15,978;  
v. Nencki, Leppert, Ber. (1873) 6,903; J. Schulze, J. pr. Ch.,  
N. F. (1883) 27,514.

**Chemischer Vorgang:**



**Darstellung:**

75 g *Eisessig*,  
38 g *Ammoniumrhodanat*.

In einem etwa 200 ccm haltenden, kurzhalsigen Rundkolben werden 75 g Eisessig mit 38 g trockenem Ammonium-

rhodanat auf einem Sandbade so lange (etwa 90 Stunden) in gelindem Sieden erhalten, bis eine kleine Probe des Gemisches die Rhodanreaktion (mit Ferrichloridlösung) nur noch sehr schwach oder gar nicht zeigt. Infolge von Nebenreaktionen entweichen während des Erhitzens ausser dem in der obigen Gleichung angegebenen Kohlenoxysulfid auch noch Schwefelkohlenstoff, sowie im weiteren Verlauf der Reaktion Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff. Um dem Schwefelkohlenstoff das Entweichen zu gestatten, ist auf den Kolben ein nur kurzer, vertikal gestellter Kühler aufgesetzt, der zwar hinreicht, um die Eisessigdämpfe zu verdichten, nicht aber, um auch den leicht flüchtigen Schwefelkohlenstoff (Siedepunkt  $46^{\circ}$ ) zurückzuhalten. Wird auch letzterer durch zu starke Kühlung kondensiert, so tritt heftiges Stossen des Kolbeninhaltes ein. — Der Apparat ist in einem Abzuge aufgestellt. Man leite die entweichenden Dämpfe derart ab, dass sie sich an keiner Flamme entzünden können. — Nach längerem Erhitzen setzen sich in dem Kühlrohr gewöhnlich ein farbloses und ein gelbes Sublimat an. Sie bestehen aus Ammoniumcarbamat bzw. -thiocarbamat. Man kann sie mit einer geringen Menge Eisessig in den Kolben zurückspülen.

Nach Beendigung der Reaktion wird der Kolben mittelst eines weiten Knierohres mit einem weiten absteigenden Kühlrohr (ohne Mantel) verbunden und das Reaktionsprodukt im Digestorium mit eingesenktem Thermometer über freier Flamme destilliert. Der zwischen  $212$  und  $223^{\circ}$  siedende Anteil — bei weitem die Hauptmenge — liefert bei der Rektifikation fast reines, zwischen  $215$  und  $220^{\circ}$  siedendes Acetamid in sehr guter Ausbeute. Schulze erhielt  $54\text{ g} = 91\frac{1}{2}$  Prozent der theoretisch möglichen Menge. In diesem Zustande besitzt das Acetamid noch den Mäusekotgeruch, welchen man früher als charakteristisch für Acetamid hielt. Er wird indessen durch sehr geringe, ihrer Natur nach unbekannte Verunreinigungen hervorgerufen. Will man sich davon überzeugen, dass ganz reines Acetamid geruchlos ist, so krystallisiere man eine kleine Probe davon aus Benzol im Kölbchen am Rückflusskühler um, oder lasse sie, fein gepulvert

