

als das Anilin selbst, habe ich salzsaures Anilin auf Aldehyd einwirken lassen. Die Reaction verläuft so heftig, dass man kühlen muss und ist in wenigen Minuten beendet.*)

Anders verhält sich salzsaures Anilin gegen Chloral. In der Kälte findet kaum eine Einwirkung statt und auch beim Erwärmen lässt sie auf sich warten. Trägt man jedoch salzsaures Anilin in schmelzendes Chloralhydrat ein und unterstützt das Eintreten der Reaction durch schwaches Erwärmen, so färbt sich die Schmelze tief grün und auf Zusatz von Wasser scheidet sich das schwer lösliche salzsaure Salz einer weissen Base ab, die aus Alkohol in kleinen Krystallen erhalten werden kann. Mit Säuren giebt diese Base schwer lösliche, gelb gefärbte Salze und zersetzt sich mit Alkalien schon in der Kälte unter Auscheidung eines stark nach Cyanphenyl riechenden Oels.

Rummelsburg bei Berlin, den 10. Juli 1871.

Laboratorium der HH. Martius und Mendelssohn.

201. A. Oppenheim: Beobachtungen in der Allylgruppe.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium, LXXXIV.; vorgetr. vom Verf.)

1. Einwirkung von Chlor auf Trichlorallyl.

In der Absicht die Substitutionsproducte des Trichlorallyls $C_3H_5Cl_3$ mit Körpern zu vergleichen, die sich aus dem Allylen bilden, liess ich schon vor mehreren Jahren Chlor auf Trichlorallyl einwirken. Die Reaction ist eine so träge, dass nach und nach alle die Hilfsmittel zugezogen wurden, welche sie zu unterstützen vermögen. Während einer Woche ward bei anhaltendem Sonnenschein auf dem Dache der medicinischen Schule in Paris, bei Anwesenheit von Jod und unter Erwärmung, trocknes Chlorgas durch einen langhalsigen Kolben geleitet, welcher das Trichlorallyl enthielt und mit einer aufsteigenden Kühlröhre versehen war. Die Wände bedeckten sich allmählich mit Krystallen und die zurückbleibende Flüssigkeit siedete nur wenig oberhalb des Siedepunktes des Trichlorallyls (155^0), ohne dass ein constant höher siedendes Product daraus zu gewinnen gewesen wäre. Die mehr als ein Millimeter langen und ungefähr ebenso breiten farblosen Krystalltafeln zeigten den kampherartigen Geruch eines Chlorkohlenstoffs. Ihre Menge war so klein, dass man fürchten musste Reinigung und Kohlenstoffbestimmungen würden sie völlig absorbiren. Sie wurden deshalb fürs Erste in einer zugeschmolzenen Glasröhre aufbewahrt und erst, nachdem Hrn. Hofmann's ausgezeichnete Dampfdichtemethode ein Mittel an die Hand gab mit klein-

*) cf. H. Schiff, Ann. d. Ch. u. Ph. Suppl. III. 869.

sten Mengen analytische Resultate von der grössten Genauigkeit zu erzielen, nahm ich ihre Untersuchung wieder auf.

Aus Aether umkrystallisirt zeigten sie den Schmelzpunkt 168° und den Siedepunkt 187° . Diese Werthe nähern sich so sehr denen, welche für das Perchloräthan C_2Cl_8 angegeben werden (nämlich 160° und 182°), dass die Voraussetzung, man habe es hier mit dem nächst höheren Homologen C_3Cl_8 zu thun, sehr an Wahrscheinlichkeit verlor. Die bisher allein bekannten beiden homologen Chlorkohlenstoffe CCl_4 (Siedepunkt 77°) und C_2Cl_6 zeigen einen Siedepunktunterschied von 105° .

Dampfdichte- und Chlorbestimmung warfen jene Voraussetzung völlig über den Haufen.

Die Dampfdichte des fraglichen Körpers auf Luft bezogen ergab sich (im Anilindampf genommen) = 7.85 und die von C_2Cl_6 ist der Theorie nach = 7.76.

Die Chlorbestimmungen ergaben 91.20 und 91.03 pCt., während 92.34 die dem Perchloräthan entsprechende Zahl ist.

Die Krystallform endlich ist nach gültigen Bestimmungen von Hrn. P. Groth mit denen des Perchloräthans völlig identisch.

Es ist hiernach wohl keinem Zweifel unterworfen, dass die Einwirkung des Chlors auf das Trichlorallyl in einer Zerstörung des Moleküls beruht. Zwei Kohlenstoffatome werden als Perchloräthan von dem dritten Kohlenstoff der Allylgruppe losgerissen, welches seinerseits offenbar als leicht flüchtiges Perchlormethan oder als Chloroform durch den Gasstrom aus dem unvollkommen gekühlten Apparat entführt wurde.

Eine ähnliche Beobachtung, wonach Toluol mit Chlor in Benzol-derivate übergeht, ist bereits von HH. Beilstein und Kuhlberg (Ann. Chem. Pharm. 150 S. 286 und 152 S. 247) gemacht worden. Sie wiederholt sich hiernach auch in der fetten Reihe und das Chlor hat wie das Chlorzink (Wurtz, Fittig) und der Jodwasserstoff (Berthelot) die Fähigkeit, die man vor Kurzem noch dem Sauerstoff allein zuzuschreiben pflegte, Kohlenstoffatome von einander zu lösen.

2. Jodallylquecksilber und Darstellung des Diallyls.

Das Jodallylquecksilber C_3H_5HgJ ist seit seiner Entdeckung durch Zinin vor 16 Jahren einer erneuten Untersuchung nicht unterworfen worden. Es entsteht bekanntlich durch Zusammenschütteln von Quecksilber und Jodallyl. Um den Process zu erleichtern fand ich es vorthellhaft, dem Jodallyl ein gleiches Volum Alkohol zuzusetzen. Ich erhielt so eine Menge einer hellgelben Verbindung, die $\frac{1}{10}$ der theoretischen Ausbeute entsprach.*) Die Verbindung riecht lauchartig

*) Ich erhielt aus einem Pfund Jodallyl 960 statt 1095 Grm. Jodallylqueck-

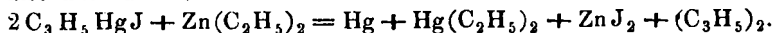
und löst sich in Aceton und in warmem Schwefelkohlenstoff ziemlich reichlich auf. 100 Theile Schwefelkohlenstoff von 49° C. lösen 18.7 Theile der Verbindung. Sie krystallisirt in weissen Schuppen, die auch bei Abschluss des Lichts ausserordentlich leicht gelb werden. Nochmalige Auflösung in Schwefelkohlenstoff hinterliess einen dunkel gelben Rückstand, den ich untersuchte. Er war frei von organischen Bestandtheilen. Mit Salpetersäure eingeschlossen und erwärmt hinterliess er ein hellgelbes Pulver, das bei Zusatz von Wasser roth ward und aus Jodquecksilber bestand, welches gewogen wurde. In der Lösung war nur wenig Jod, welches als Jodsilber bestimmt ward. Bei einem zweiten Versuch ward die Lösung neutralisirt und das reichlich gelöste Quecksilber durch Schwefelwasserstoff gefällt. Durch Addition des als Jodid und Sulphid gewogenen Metalls ergab sich der Quecksilbergehalt = 75.66 pCt. Der Jodgehalt, summirt aus dem Jodquecksilber und Jodsilber, entsprach 23.04 pCt.

Dies Resultat stimmt sehr nahe mit der gelben Verbindung $3 \text{ HgO} \cdot \text{HgJ}_2$ überein, welche 23.05 pCt. Jod und 72.31 pCt. Quecksilber verlangt, aber meistens mit überschüssigem Oxyd gemengt vorkommt (Gmelin III, 501).

Drei Theile Jodallylquecksilber wurden mit einem Theil Phosphortribromid zusammen erhitzt, ohne dass, wie ich hoffte, Jodbromquecksilber und Triallylphosphin entstanden wäre. Die Reagentien wirkten nicht auf einander. Nicht erfolgreicher waren Versuche durch Erhitzen mit Chloracetyl und Chlorbenzoyl, Allylketone zu erhalten. Hiernach scheint das Quecksilber sehr fest, mit beiden Valenzen, an das Jodallyl gebunden, die Verbindung ein Jodpropyl zu sein, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch Quecksilber vertreten sind.

Die Leichtigkeit aber, mit welcher in den folgenden Versuchen das Quecksilber vom Allyl getrennt ward, widerspricht dieser Auffassung.

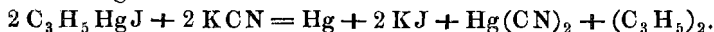
Mit Zinkäthyl in ätherischer Lösung reagirt das ungelöste Jodallylquecksilber schon in der Kälte sehr energisch. Es entwickelt sich nur wenig Gas; es scheidet sich Quecksilber und Jodzink aus und die Flüssigkeit giebt bei der fractionirenden Destillation einen mit Brom verbindbaren Kohlenwasserstoff, der mit Aether übergeht und eine hoch siedende Flüssigkeit, deren Siedepunkt 156° und deren Verhalten gegen Chlorquecksilber, Salzsäure und Schwefelammonium sie als Aethylquecksilber charakterisirten. Die Reaction vollzieht sich also nach dem Schema



silber. Das angewandte Jodallyl stammt theilweise aus eigener Darstellung; theilweise ward es mir in sehr reinem Zustande von Hru. Marquardt in Bonn zur Verfügung gestellt.

Dass der ungesättigte Kohlenwasserstoff Diallyl war, wird durch die folgende Reaction bestätigt.

Wie Zinin das Jod der Verbindung durch Hydroxyl und den Salpetersäurerest ersetzt hat, versuchte ich an die Stelle des Jods Cyan zu setzen, indem ich einen Ueberschuss von Cyankaliumlösung auf das Jodallylquecksilber einwirken liess. Die Einwirkung geht in der Kälte rasch vor sich. Es scheidet sich sofort Quecksilber ab und die klare Flüssigkeit wird milchig. Bei der Destillation geht mit den Wasserdämpfen ein leichtes Oel über, das durch festes Kaliumcarbonat vollständig abgeschieden wird. Ueber Kaliumcarbonat getrocknet zeigte es den Siedepunkt 59° des Diallyls. Eine Dampfdichtebestimmung in Alkoholdampf, zu welcher nur 0.0138 Grm. genommen wurde, ergab die auf Wasserstoff berechnete Zahl 41.79, genau entsprechend der Dampfdichte des Diallyls 41. Die Reaction verläuft also wie folgt:



Das Cyanquecksilber fand sich in dem Rückstand der Destillation als Doppelsalz mit Cyankalium und ebenfalls mit Jodkalium auskristallisirt.

500 Grm. Jodallylquecksilber gaben 30 Grm. Diallyl und 140 Grm. metallisches Quecksilber. Der obigen Gleichung entspricht 133 Grm. metallisches Quecksilber und 53 Grm. Diallyl. Der Ueberschuss an Quecksilber erklärt sich daraus, dass das Jodallylquecksilber nicht frisch bereitet, also schon theilweise zersetzt war, die zu geringe Ausbeute an Diallyl theils aus demselben Grunde, theils daraus, dass sich nebenher, wie es scheint zwei, andere Quecksilberverbindungen des Allyls bilden, auf welche ich zurückzukommen hoffe, sobald ich dieselben in grösseren Mengen besitzen werde. Die eine derselben ist flüssig und explodirt, wenn man bei der Fractionirung des Diallyls nicht rechtzeitig inne hält.

Die Quecksilberverbindungen des Allyls greifen die Haut empfindlich an, ohne dass dies sofort bemerklich würde. Es vergehen 6—8 Stunden bevor sich schmerzhafte Blasen bilden.

Offenbar kann die Ausbeute an Diallyl über die obige Angabe hinaus erhöht werden. Aber selbst diese Ausbeute, $\frac{2}{3}$ der Theorie entsprechend, übersteigt bei weitem diejenige, welche die bisher vorgeschlagenen Methoden ergeben.