

Diese Reaction verlief nun bei den in der Behandlung der Sulfochloride mit Kaliumhydroxyd entstandenen vermeintlichen Oxysulfiden des Quecksilbers völlig negativ. Beim längeren Erhitzen derselben mit Jodkaliumlösung auf 140° wurde wohl alles Quecksilberoxyd gelöst, das Quecksilbersulfid blieb aber mit schwarzer Farbe zurück, war also mit dem Quecksilberoxyd nicht chemisch verbunden gewesen.

Es sind daher Oxysulfide des Quecksilbers bis jetzt nicht bekannt, ihre Existenz überhaupt sehr unwahrscheinlich.

Dasselbe gilt aber auch von den Oxysulfureten des Kupfers, auch sie scheinen nicht zu existiren, wie durch eine von mir veranlasste, nächstens erscheinende Arbeit von Kliche bewiesen werden wird.

Breslau, im October 1889.

509. Th. Poleck: Ueber die chemische Constitution des Safrols.

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.]

(Eingegangen am 30. October.)

In seiner Abhandlung »zur Oxydation ungesättigter Verbindungen« streift Georg Wagner¹⁾ das Safrol und beanstandet die von Schiff²⁾ zuerst mitgetheilte Beobachtung, dass bei der Oxydation des Safrols durch Kaliumpermanganat neben Ameisen- und Oxalsäure Propionsäure entstehe. Auf Grund der damaligen Untersuchungsergebnisse erschien die Annahme einer Methyl- und einer Propylgruppe in der Molekel des Safrols gerechtfertigt und daher die Anwesenheit der Propionsäure unter den Oxydationsproducten nicht gerade auffallend. Als jedoch bei vorsichtiger Oxydation des Safrols die Piperonylsäure erhalten wurde, fiel jene Auffassung und das Safrol musste nun als der Methylenäther eines Allyldioxybenzols, $C_6H_3(O_2CH_2)C_3H_5$, aufgefasst werden. Wagner meint nun, dass die Entstehung der Propionsäure neben der Piperonylsäure sich mit dieser Formel nicht vereinigen lasse und dass daher das Safrol keine einheitliche Verbindung darstellen würde.

Die Berechtigung dieses Einwurfes war nicht zu verkennen, er war wichtig genug, um den Gegenstand noch einmal einer experimentellen Prüfung zu unterziehen.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3355.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1935.

Ungefähr 50 g Safrol wurden mit einer 4procentigen Lösung von Kaliumpermanganat nach und nach in der Weise behandelt, dass nach eingetretener Entfärbung die Flüssigkeit von dem Manganniederschlage und dem nicht angegriffenen Safrol abfiltrirt und dieses Magma wiederholt in derselben Weise mit neuen Mengen der Kaliumpermanganatlösung so lange behandelt wurde, bis keine Entfärbung derselben mehr eintrat. Auf diese Weise war das Safrol vollständig oxydirt.

Die vereinigten Filtrate wurden in einem mit Kühler versehenen Kolben abgedampft und das trübe Destillat wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Nach dessen Verdunstung blieb das Piperonal in Krystallen zurück, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den angenehmen Geruch dieses Körpers und den Schmelzpunkt 37° C. besaßen.

Der durch Abdampfen concentrirte Destillationsrückstand wurde mit Phosphorsäure übersättigt, wobei sich die in kaltem Wasser unlösliche Piperonylsäure ausschied, und nach deren Trennung von der Flüssigkeit die flüchtigen Säuren mit Wasserdampf abdestillirt. In dem Destillat musste sich die Propionsäure neben Ameisensäure und eventuell Essigsäure befinden.

Ihre Trennung wurde nach dem von Linnemann¹⁾ angegebenen Verfahren ausgeführt. Das Destillat wurde mit einem Ueberschuss von Bleioxyd eingedampft, der Abdampfrückstand mit Wasser von ca. 30° ausgezogen und die filtrirte Lösung siedend eingekocht. Bei Gegenwart von Propionsäure scheidet sich ihr basisches Bleisalz beim Kochen aus und kann auf diese Weise durch siedend heisses Filtriren von den Bleisalzen der Ameisen- und Essigsäure getrennt werden.

In wiederholten Versuchen wurde jedoch keine Spur einer Ausscheidung eines Salzes erhalten, es war daher Propionsäure unter den Oxydationsproducten des Safrols nicht vorhanden.

Dagegen konnte in der Lösung der Bleisalze Essigsäure und Ameisensäure mit Leichtigkeit nachgewiesen werden. Diese Lösung wurde eingedampft, dann mit verdünnter Schwefelsäure destillirt und das Destillat mit überschüssigem Silberoxyd zur Zerstörung der Ameisensäure erhitzt. Aus dem Filtrat wurde das Silberacetat in Krystallen erhalten und seine Identität durch die Analyse festgestellt.

0.8401 g gaben 0.5409 g Silber, entsprechend 64.38 pCt. Silber.

Das Silberacetat enthält 64.67 pCt. Silber.

In dem ursprünglichen Destillationsrückstand wurde die Oxalsäure durch die bekannten Reactionen und die Analyse nachgewiesen.

Das Safrol giebt daher bei seiner Oxydation mit Kaliumpermanganat Piperonal, Piperonylsäure, Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure, dagegen keine Propionsäure.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 160, 224.

Es lässt sich wohl vermuthen, aber jetzt nicht mehr feststellen, wodurch der Irrthum in der Arbeit von Schiff, die Verwechslung der Essigsäure mit der Propionsäure, veranlasst wurde.

Unter solchen Umständen kann ein Zweifel an der Richtigkeit der gegenwärtigen Auffassung des Safrols als des Methylenäthers eines Allyldioxybenzols nicht weiter aufrecht erhalten werden.

Hrn. Dr. Welzel bin ich für seine Unterstützung bei dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Breslau, im October 1889.

510. Th. Poleck und K. Thümmel¹⁾:

Vinylalkohol, ein ständiger Begleiter des Aethyläthers.

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.]

(Eingegangen am 30. October.)

Bei der Untersuchung der Quecksilberoxychloride, welche K. Thümmel²⁾ im pharmaceutischen Institut zu Breslau ausgeführt hatte, versuchten wir das Quecksilbermonoxychlorid in reiner Kalium- oder Natriumbicarbonatlösung durch Schütteln mit Aether vom überschüssigen Quecksilberchlorid zu befreien. Dies gelang jedoch nicht, da nach 10—20 Minuten die klare Flüssigkeit sich trübte und dann weiterhin einen amorphen, weissen Niederschlag absetzte. Durch Schütteln mit erneuten Mengen Aether konnte schliesslich die ganze Menge des Quecksilbers bis auf gelöst bleibende Spuren in den Niederschlag übergeführt werden. Es stellte sich nun bald heraus, dass nicht blos dieser eine, aus einer Breslauer Drogenhandlung bezogene und aus Süddeutschland stammende Aethyläther diese eigenthümliche Reaction mit dem in der Kaliumbicarbonatlösung gelösten Quecksilbermonoxychlorid zeigte, sondern dass Aether aus den verschiedensten Bezugsquellen, selbst auch jener aus reinem Aethylalkohol und reiner Schwefelsäure im Laboratorium des Instituts wiederholt dargestellte und in den verschiedenen Phasen seiner Darstellung aufgefangene Aether, dasselbe auffallende Verhalten besass.

¹⁾ Wir geben hier nur den wesentlichen Auszug dieser umfangreichen Untersuchung, welche vollständig und mit allen analytischen Daten im Novemberheft 1889 des Archivs der Pharmacie erscheinen wird.

²⁾ Arch. d. Pharm. 1885, 918.