

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.

Wir können daher den hier in Frage stehenden Körper nicht als eine Verunreinigung des Aethyläthers, sondern müssen ihn als seinen beständigen Begleiter ansehen.

Wir haben uns bereits auf der Naturforscherversammlung zu Berlin in der Section für Pharmacie über die wahrscheinliche Zusammensetzung des weissen Niederschlags ausgesprochen und dafür eine Formel aufgestellt, welche wir gegenwärtig lediglich bestätigen können, obwohl es uns erst später gelungen ist, den betreffenden Begleiter des Aethers abzuscheiden und seine chemische Natur festzustellen.

Diese Reaction des Aethers ist früher noch nicht beobachtet worden; doch liegen seit dem Jahre 1885 eine ganze Reihe von Beobachtungen über Verunreinigungen des Aethyläthers vor, von denen eine Anzahl auf Eigenschaften sich beziehen, welche auch von uns in allen Fällen beobachtet wurden, in welchen der in Rede stehende Niederschlag aus dem Aether erhalten werden konnte.

Wenn man ein klares Gemisch von 4.5 Volumen einer gesättigten Lösung von Kaliumbicarbonat und einem Volumen gesättigter Quecksilberchloridlösung, also eine alkalische Lösung von Quecksilbermonoxychlorid — wir wollen diese Lösung im Folgenden der Kürze wegen stets mit Quecksilberlösung bezeichnen — mit Aether schüttelt, so fängt die Mischung nach 10—20 Minuten an sich zu trüben und scheidet dann in ihrem wässrigen Theil einen weissen, amorphen Niederschlag ab, welcher nach dem Trocknen ein leichtes, amorphes, schwach gelblich-weisses Pulver darstellt. Setzt man wiederholt neue Mengen Aether zur Quecksilberlösung, so geht allmählich die ganze Menge des Quecksilbers in den Niederschlag, während andererseits dem Aether der betreffende Körper vollständig entzogen werden kann. Wird die Aetherschicht abgehoben und rectificirt, so wird die Quecksilberlösung durch das Destillat nicht mehr gefällt.

Die Ausbeute an diesem Niederschlage war sehr ungleich, sie schwankte zwischen 0.89 und 6.64 pCt. Wir haben, um die nothwendige Menge für unsere Versuche zu gewinnen, nach und nach wohl über 200 kg Aether zu seiner Darstellung verbraucht. Der zu den Versuchen benutzte Aether war meist neutral, er schied in den meisten Fällen Jod aus Jodkalium aus und bräunte Kalilauge. Nach dem Schütteln mit der Quecksilberlösung hatte er die letztere Eigenschaft vollständig verloren. Wir haben uns durch die sorgfältigsten Versuche von der Abwesenheit des Acetaldehyds in dem benutzten Aether überzeugt. In keinem einzigen Fall erhielten wir durch ammoniakalische Silberlösung einen Silberspiegel oder durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas Aldehydammoniak. Auch scheidet Aldehyd weder Jod aus Jodkalium ab, noch giebt er mit Quecksilberlösung den weissen Niederschlag, wie uns zahlreiche Versuche bewiesen haben. Die

Anwesenheit von Aldehyd ist daher unter allen Umständen ausgeschlossen.

Durch zahlreiche Versuche wurde festgestellt, dass der auf Quecksilberlösung reagirende Körper dem Aether entzogen werden konnte:

1. Durch die in Rede stehende Quecksilberlösung.
2. Durch Behandeln des Aethers mit Kalilauge oder festem Kaliumhydroxyd.
3. Durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser.
4. Durch Behandeln mit Brom.
5. Durch Destillation mit Phenylhydrazin, wobei im Rückstande sich eine krystallisirende Verbindung abscheidet.

Der weitere Gang der Untersuchung wurde wesentlich bestimmt durch die Kenntniss des Verhaltens und der Zusammensetzung des weissen Quecksilberniederschlags.

Dieser völlig amorphe Niederschlag wurde, bis 100° erhitzt, gelb, beim Erkalten wieder weiss. Im Glasrohr stärker erhitzt, bläht er sich bei ca. 170° wie Rhodanquecksilber auf sein 8—10faches Volumen auf zu einer grauen, lockeren Masse unter Entwicklung eines mit blauer Flamme brennenden Gases. Noch stärker erhitzt sublimirt metallisches Quecksilber und Quecksilberchlorid unter Zurücklassung von Kohle.

Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löst sich der Niederschlag besonders leicht vor dem Trocknen in Salzsäure, Salpetersäure und Cyanwasserstoff, nach dem Trocknen jedoch vollständig nur beim Kochen. In concentrirter Schwefelsäure ist er selbst unter diesen Umständen unlöslich. Er hält hartnäckig kleine Mengen Chlorkalium zurück.

Gegen Kaliumhydroxyd verhält sich das weisse Pulver eigenthümlich. Wird es mit Kalilauge anhaltend gekocht, so bildet sich ein mehr oder weniger schwarzer oder dunkel graugrüner Niederschlag, welcher in Kalilauge vollständig unlöslich ist, während aus dem alkalischen Filtrat durch Salpetersäure ein voluminöser weisser Niederschlag in relativ geringerer Menge gefällt wurde. Es entstehen ca. 67 pCt. des schwarzgrauen Pulvers, welches völlig chlorfrei ist und beim Kochen mit concentrirter Essigsäure bis auf eine geringe Menge metallischen Quecksilbers zu einem krystallisirten Acetat sich löst, aus welchem es durch Kalilauge mit allen seinen Eigenschaften wieder erhalten werden kann. Es löste sich ferner vollständig in Salpetersäure und Königswasser, nicht in Salzsäure.

Als der eine von uns (Thümmel) ca. 0.1g des schwarzen Pulvers in eine trockene Röhre brachte, um sein Verhalten in der Wärme zu beobachten, und dasselbe langsam im Paraffinbade erhitze, trat bei 157° C. eine überaus heftige Explosion ein von der Stärke eines

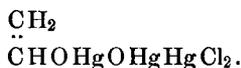
Kanonenschusses. Sämtliche Geräte wurden zertrümmert und ihre Stücke weit umher geschleudert. Durch Schlag explodirte die Verbindung nicht.

Bei der Analyse des ursprünglichen weissen Quecksilberniederschlages waren einige Schwierigkeiten zu überwinden. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler, wobei ein aldehydartiger Geruch sich entwickelte, wurde der Körper in Lösung gebracht, aus dieser das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff gefällt und im Filtrat das Chlorkalium bestimmt, während die Gesamtmenge des Chlors durch Schmelzen des Körpers mit Natriumcarbonat in Chlor-natrium übergeführt wurde. Kohlenstoff und Wasserstoff wurden in einem am vorderen Ende zu zwei Kugeln ausgezogenen Rohr mit Bleichromat im Sauerstoffstrom bestimmt.

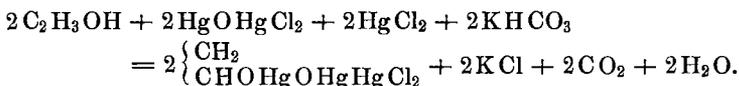
Zur Analyse wurden Präparate der verschiedensten Darstellung und Fällung verwandt. Nach Abzug der wechselnden Mengen von Chlorkalium wurden im Mittel von fünf Analysen, welche nur wenig von einander abweichen, nachstehende Resultate erhalten:

	Gefunden	Berechnet
Hg	82.23	82.20 pCt.
Cl	10.05	9.73 »
C	3.32	3.28 »
H	0.40	0.41 »
O	4.00	4.38 »
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00 pCt.

Daraus berechnet sich als einfachste Beziehung der Atomgewichte die Formel $\text{Hg}_3\text{Cl}_2\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3$, welche zweifellos die Vinylgruppe enthält und daher folgenden Ausdruck erhalten kann:



Diese Verbindung ist daher als ein Vinylquecksilberoxychlorid anzusprechen, welches in nachstehender Weise aus dem im Aether enthaltenen Vinylalkohol entsteht, wie wir später beweisen werden:



Die Analyse des schwarzen explosiven Niederschlages wurde in der vorstehend beschriebenen Weise ausgeführt, nur war sie wesentlich dadurch vereinfacht, dass der explosive Körper weder Chlor noch Kalium enthielt, erschwert aber wurde sie durch seinen Gehalt an Quecksilberoxydul, welches beim Trocknen sich zerlegt und sowohl Verluste an Quecksilber wie auch an Wasser herbeiführte, wie sich dies in den Resultaten der Analyse ausspricht.

In sechs Analysen wurden im Mittel erhalten:

	Gefunden	Berechnet
Hg	90.98	89.59 pCt.
C	2.62	2.68 »
H	0.37	0.56 »
O	6.03	7.17 »
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00 pCt.

Hieraus berechnet sich als einfachster Ausdruck der Verhältnisse der Atomgewichte die Formel $\text{Hg}_4\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4$. Wegen der überaus heftigen Explosion dieser Verbindung muss in ihr eine Acetylengruppe vorausgesetzt werden. Es würde unter solchen Umständen dieser Körper als eine Mischung von Quecksilberoxydul und Acetylenquecksilber von analoger Zusammensetzung wie Acetylenkupfer und Acetylen Silber anzusehen sein und dies in der Formel



den entsprechenden Ausdruck finden.

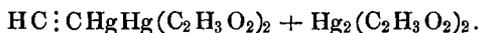
Diese Formel findet ihre Bestätigung durch die Zusammensetzung des Acetats des explosiven Körpers. Wie bereits erwähnt, löst er sich beim Kochen in concentrirter Essigsäure bis auf eine kleine Menge metallischen Quecksilbers auf und giebt beim vorsichtigen Abdampfen, wobei sich noch kleine Mengen metallisches Quecksilber abscheiden, endlich eine syrupartige Masse, welche zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle wurden bei $50-55^\circ$ über Schwefelsäure getrocknet. Bei 100° zersetzen sie sich unter Graufärbung, beim Erhitzen ist der Zerfall vollständig, ohne dass eine Explosion stattfindet. Sie sind unlöslich in Alkohol und Aether, sowie in Säuren, mit Ausnahme von concentrirter Essigsäure. Die letztere Lösung wird beim Verdünnen unter Abscheidung eines weissen Pulvers zersetzt, während Quecksilber noch in Lösung bleibt. Aus der essigsäuren Lösung fällt Schwefelwasserstoff kein schwarzes Quecksilbersulfid, es entsteht vielmehr zunächst ein weisser, auch gelber Niederschlag, dessen Farbe nach einigen Tagen in grünlich-schwarz übergeht.

Bei der Analyse wurde theils Kohlenstoff, Wasserstoff und Quecksilber in einer Operation bestimmt, theils das letztere gesondert durch Glühen der Substanz mit reinem Aetzkalk.

Im Mittel von 5 Analysen wurde erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C	10.25	11.31 pCt.
H	1.22	1.22 »
Ag	74.48	75.40 »
O	14.05	12.07 »
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00 pCt.

Hieraus berechnet sich nachstehende Formel:



Beim Behandeln der Verbindung mit Kalilauge in der Wärme wurde ein grünschwarzes Pulver gefällt, welches nach dem Trocknen beim weiteren Erhitzen auf das heftigste explodirte, es war daher der frühere explosive Körper wiedererhalten worden.

Beim Kochen mit Wasser zersetzte sich das Acetat unter Entwicklung von Essigsäure und Quecksilberdämpfen.

Es wurden 2.1622 g des Acetats unter Durchleiten von Wasserdämpfen so lange destillirt, als das Destillat noch sauer reagirte. Zu seiner Sättigung wurden 6.25 ccm normaler Kalilauge verbraucht. Die Destillation wurde unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zum Rückstand fortgesetzt, wobei noch einmal 1.4 ccm normaler Kalilösung verbraucht wurde. Dies entspricht im Ganzen 21.22 pCt. Essigsäure, während vorstehende Formel 22.62 pCt. verlangt.

Wie bereits erwähnt, entsteht bei der Behandlung des ursprünglichen weissen Quecksilberniederschlags mit Kalilauge neben dem explosiven schwarzen noch ein in Kalilauge löslicher weisser Körper, welcher durch Salpetersäure als ein voluminöses, amorphes weisses Pulver gefällt wird, unlöslich in Salz- und Salpetersäure, in Ammoniak und Alkalibicarbonaten, dagegen sich leicht in Kalilauge löst. Die alkalische Lösung wird durch Schwefelwasserstoff gelb gefärbt. Der Körper ist nicht explosiv, beim Erhitzen verflüchtigt er sich unter Zurücklassung von Kohle.

Im Mittel von 7 Analysen wurde erhalten:

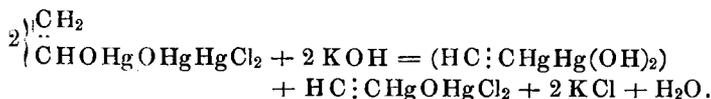
	Gefunden	Berechnet
C	4.07	4.08 pCt.
H	0.53	0.20 »
Cl	13.09	13.87 »
Hg	77.65	78.13 »
O	4.66	3.12 »
	100.00	100.00 pCt.

Daraus berechnet sich als einfachster Ausdruck die Formel



sie entspricht einem Acetylenquecksilberoxychlorid.

Nach diesen analytischen Daten würde die Zersetzung des Vinylquecksilberoxychlorids durch Kochen mit Kalilauge in nachstehender Gleichung ausgedrückt werden können:



Wir haben zunächst den Beweis anzutreten, dass in der weissen Quecksilberverbindung in der That die Vinylgruppe vorhanden ist und dass diese dann durch Kali in ein Acetylderivat gespalten wird.

Wie bereits erwähnt, ist es uns gelungen, durch Destillation mit Phenylhydrazin dem Aether die Verbindung zu entziehen, welche mit der alkalischen Quecksilberlösung den weissen Niederschlag giebt.

5 kg des reactionsfähigen Aethers wurden mit 7—9 g Phenylhydrazin destillirt. Das Destillat hatte damit die Eigenschaft verloren, Kaliumhydroxyd zu bräunen und mit Quecksilberlösung den weissen Niederschlag zu geben. Die vereinigten Destillationsrückstände wurden zur Krystallisation bei Seite gestellt. Diese erfolgte erst nach einigen Tagen, als ein Krystall einer Vorprobe in die syrupdicke Masse geworfen wurde. Die Krystalle wurden abgepresst, wiederholt mit Aether befeuchtet und gepresst, wodurch sie als ein röthlichgelbes, krystallinisches Pulver erhalten wurden, welches bei 78° C. schmolz.

Der Stickstoff wurde nach der Methode von Dumas bestimmt.

In 4 Analysen wurden im Mittel erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C	71.58	71.65 pCt.
H	7.85	7.46 »
N	20.92	20.89 »
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00 pCt.

Hieraus berechnet sich ungezwungen die Formel der Verbindung als Vinylphenylhydrazid, $C_6H_5HN \cdot NHC_2H_3$.

Durch sein Verhalten beim Schmelzen mit Chlorzink, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und gegen salpetrige Säure charakterisirte sich diese Verbindung als ein symmetrisches secundäres Hydrazid und in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung fiel es mit dem aus Acetaldehyd erhaltenen Aethylidenphenylhydrazin, $C_6H_5HN \cdot NCHCH_3$ ¹⁾, zusammen, wie durch eine directe Vergleichung der Eigenschaften und des chemischen Verhaltens beider Verbindungen gefolgert werden musste.

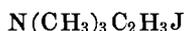
Da nun Acetaldehyd, wie wir bereits eingehend begründet haben, in dem betreffenden Aether nicht nachgewiesen werden konnte, bzw. nicht vorhanden war, so hat auch hier die bekaunte Umsetzung der Vinylgruppe in die Aethylidengruppe im Act der Einwirkung des Phenylhydrazins stattgefunden, oder es liegen hier tautomere Verbindungen vor.

Was nun die Umsetzung der Vinylgruppe des Vinylquecksilberoxychlorids in die Acetylengruppe anlangt, so ist dafür auch ein ana-

¹⁾ Ladenburg, Handwörterbuch d. Chem. V, S. 190.

loger Vorgang bekannt, dessen Kenntniss wir der gütigen mündlichen Mittheilung von A. W. Hofmann verdanken.

Bei dem Versuch, aus dem Jodid der Ammonbase



durch Destillation mit Kalilauge Vinylalkohol, $\text{C}_2\text{H}_3\text{OH}$, abzuscheiden, wurde Trimethylamin und Acetylen erhalten. Der sich abscheidende Vinylalkohol spaltete sich im Entstehungsmoment in Wasser und Acetylen. Das ist genau derselbe Vorgang, wie in unserem Falle, wo durch die Einwirkung des Kaliumhydroxyds auf die Quecksilberverbindung sich Vinylalkohol abscheiden musste, der sich aber sofort in die Acetylenverbindung des Quecksilbers umsetzte.

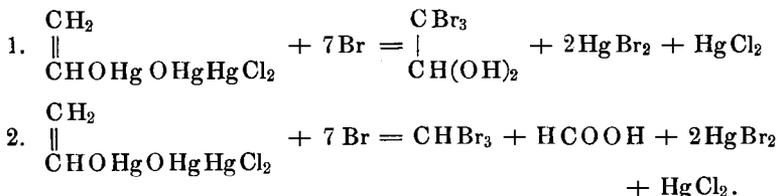
Die explosiven Eigenschaften und die Analyse lassen keinen Zweifel, dass das eine Zersetzungsproduct des Vinylquecksilberoxychlorids das bisher noch nicht bekannte explosive Acetylenquecksilber ist und die in Kalilauge lösliche Verbindung dem bereits bekannten Jodderivat des Acetylenquecksilbers ¹⁾ entspricht, welches auch nicht explosiv zu sein scheint.

Das weitere chemische Verhalten des Vinylquecksilbers spricht sich ferner darin aus, dass beim Behandeln desselben mit Chlor-, Jod- und Cyanwasserstoff, sowie mit Cyan- und Schwefelcyankalium die Vinylgruppe in Form von flüchtigen Verbindungen, wohl jedenfalls in ihren Chlor-, Jod-, Cyan- und Schwefelcyanderivaten, austritt, welche zwar nicht in genügender Menge für die Analyse isolirt werden konnten, wohl aber gaben sämtliche Destillate mit alkalischer Quecksilberlösung wieder die weisse Vinylverbindung, was vollständig beweisend ist.

Der Versuch, durch successives Behandeln der weissen Vinylverbindung mit Cyan- und Chlorwasserstoff zur Aethyliden-Milchsäure zu gelangen, gab ein negatives Resultat.

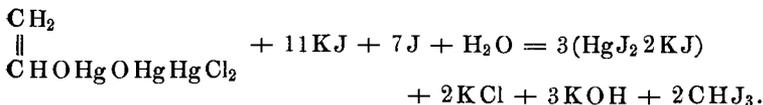
Bei der Einwirkung von Brom, Jod, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium auf die weisse Verbindung setzte sich die Vinylgruppe in die Aethylidengruppe um.

Durch Behandeln mit Brom wurde je nach der Länge der Einwirkung Bromalhydrat oder Bromoform und Ameisensäure erhalten, wie nachstehende Gleichungen ergeben:



¹⁾ Beilstein, Handbuch, 2. Aufl., Bd. I, 157.

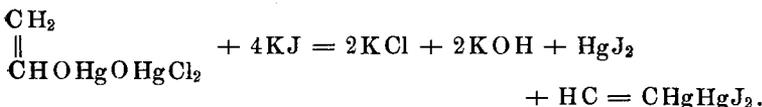
Bei der Einwirkung einer Lösung von Jod in Jodkalium entstand Jodoform.



In einem Versuche wurden 23.3 pCt. Jodoform erhalten, während nach obiger Gleichung 38 pCt. entstehen mussten. Da aber durch die Einwirkung des freien Kalis ein unbestimmter Theil der Vinylquecksilberverbindung in die Acetylenverbindung oder deren Jodderivat umgewandelt wird, so erklärt sich hieraus der Verlust an Jodoform.

Bei der Wechselwirkung zwischen Jodkalium und Vinylquecksilberoxychlorid bildet sich Kaliumhydroxyd.

Reibt man die beiden Körper trocken zusammen, so ist die Einwirkung überaus lebhaft, das Gemisch wird nach kurzer Zeit grau durch Bildung des explosiven Zersetzungsproducts. Bringt man das mit Wasser angeschlemmte weisse Pulver in eine Lösung von Jodkalium, so wird das Gemisch zuerst gelb bis graugrün, auf Zusatz von Salzsäure fällt ein rothbraunes Pulver. Die Flüssigkeit reagirt vor Zusatz der Salzsäure stark alkalisch, der Gehalt an Alkali, welcher mit normaler Salzsäure gemessen wurde, war je nach der Länge der Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erhitzen ein sehr verschiedener, er wechselte zwischen 6—21.6 pCt. Der Process scheint sich in nachstehender Weise zu vollziehen:



Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Vinylquecksilberoxychlorid schien zunächst das Mercaptan des Vinyls von äusserst widerwärtigem Geruch zu entstehen, welches jedoch nicht isolirt werden konnte, aber in seinem Geruch lebhaft an das von Semmler¹⁾ aus dem ätherischen Oel von *Allium ursinum* dargestellte Vinylsulfid erinnerte.

Anders gestaltete sich der Verlauf, wenn Schwefelwasserstoff in das mit Wasser angeriebene Vinylquecksilberoxychlorid im geeigneten Apparat bis zur Sättigung eingeleitet wurde. Bei der Destillation sublimirten weisse Krystalle, deren grösster Theil dann durch einen Dampfstrom übergetrieben und aus dem Destillat durch Aether ausgeschüttelt wurde. Nach dem Verdunsten desselben blieben blendend weisse Krystalle von eigenthümlich unangenehmem Geruch zurück.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 241, 101.

Ihr Schmelzpunkt lag bei 75—76°, sie waren sehr wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich.

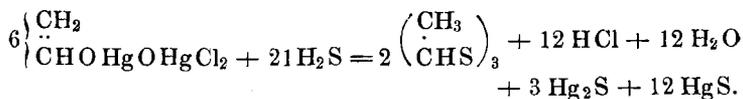
Zwei Schwefelbestimmungen nach der Methode von Carius gaben 54.14 und 54.12 pCt. Schwefel.

Die Formel $C_3H_2S_3$ verlangt 53.33 pCt. Schwefel.

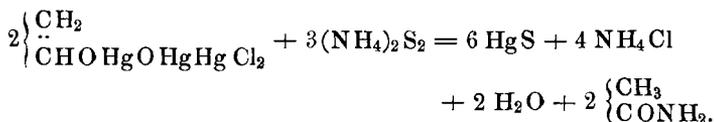
Alle Eigenschaften dieser Schwefelverbindung stimmen vollständig mit dem von W. Markwald¹⁾ beschriebenen γ -Trithioaldehyd überein, welcher bei 76° schmilzt, unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig ist, mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid amorphe Niederschläge und beim Erwärmen mit Kali Aldehydharz giebt.

Der gleichzeitig vorhandene durchdringende, unangenehme Geruch gehört vorzugsweise der geringen Menge eines sehr leicht flüchtigen Oels an, welches besonders aufgefangen wurde, sich leicht polymerisirt und aus Bleisalzen Schwefelblei abscheidet. Es entspricht in seinen Eigenschaften dem bei 40° siedenden monomolekularen Thioaldehyd, welchen W. Markwald in der citirten Abhandlung beschreibt. Beide Verbindungen entstehen hier in stark salzsaurer Lösung unter den für ihre Bildung günstigsten Bedingungen.

Der chemische Process, in welchem sich die Vinylgruppe in die Aethylidengruppe umsetzt, lässt sich durch nachstehende Gleichung ausdrücken:



Wird das Vinylquecksilberoxychlorid mit gelbem Schwefelammon überossen, so färbt es sich sofort schwarz unter Bildung von Quecksilbersulfid. Wird dieses Gemisch mit Aether ausgezogen und die Lösung verdunstet, so bleibt eine weisse krystallinische Masse von durchdringendem Geruch nach Mäuseharn und mit allen Eigenschaften des Acetamids zurück.



Bei einem anderen Versuch schieben sich neben Acetamid eine kleine Menge Thioacetamid von eigenartig durchdringendem Geruch gebildet zu haben, welches beim Erwärmen mit Bleiacetat Schwefelblei abschied.

Die Oxydation der Vinylquecksilberverbindung durch Kaliumpermanganat und Chromsäure erfolgte verhältnissmässig langsam. Neben

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 241, 101.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1826.

Kohlensäure und geringen Mengen Ameisensäure war das Hauptproduct Essigsäure, deren Identität festgestellt wurde.

Zur Abscheidung der Vinylverbindung aus dem Aether wurde zunächst die fractionirte Destillation grosser Mengen von Aether, aber ohne jeden Erfolg, ausgeführt. Die Beobachtung, dass die betreffende Verbindung sich leichter in Wasser als in Aether löse, also durch ersteres dem letzteren entzogen werden könne, versprach bessere Resultate. 50 — 80 kg Aether wurden nach und nach wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt, letzteres vom Aether getrennt und zuerst im Dampfbade und dann mit Wasserdampf so lange der Destillation unterworfen, als das Destillat noch auf Quecksilberlösung reagirte. Das aus zwei Schichten bestehende Destillat wurde getrennt, der ätherische Antheil aufs Neue mit Wasser geschüttelt und diese Ausschüttelung mit dem wässrigen Antheil des ersten Destillats einer erneuten Destillation unterworfen. Nach acht bis zehn derartigen Destillationen, zuletzt mit Hülfe des Hempel'schen Apparats ¹⁾, den wir nicht warm genug empfehlen können, wurden zwei auf Quecksilberlösung lebhaft reagirende Flüssigkeiten erhalten, von denen die eine bei 30—31°, die andre bei 37—38° siedete. Bei diesen wiederholten Destillationen wurde die Beobachtung gemacht, einmal dass der auf Quecksilberlösung reagirende Körper immer schwerer flüchtig wurde, sich polymerisirte und andererseits die Ausbeute nur 10—15 pCt. der berechneten, in einzelnen Fällen noch weniger betrug, der gesuchte Körper sich demnach beim Erhitzen leicht zersetzte. Die Destillationsrückstände besaßen den Geruch nach Aldehydharz, sie lieferten meistens mit Quecksilberlösung und nachheriger Behandlung mit Kali explosives Acetylenquecksilber.

Dies letztere Verhalten zeigten die beiden Destillate vom Siedepunkt 30—31° und 37—38° in hohem Grade. Das niedriger siedende Destillat besass einen scharfen ätherartigen Geruch, der nach einiger Zeit schwächer wurde und beim Aufbewahren in jenen der Essigsäure überging. Die höhere siedende Flüssigkeit riecht mild ätherartig und verändert sich nicht beim Aufbewahren. Unmittelbar nach ihrer Bereitung sind beide Flüssigkeiten neutral. Während die höher siedende diese Eigenschaft dauernd behält, wird schon beim Abdunsten der niedriger siedenden Flüssigkeit damit benetztes Lackmuspapier stark geröthet und diese rasche Oxydation setzt sich, wie bereits erwähnt, beim Aufbewahren der Art fort, dass schliesslich nur der stechende Geruch der Essigsäure vorhanden ist, deren Identität durch die Kakodylreaction festgestellt wurde. Kaliumpermanganat oxydirt nur die niedriger siedende, nicht die höher siedende Flüssigkeit zu Essigsäure. Damit scheint auch das Verhalten der ersteren zu Jodkaliumlösung in

¹⁾ Kreis, Ann. Chem. Pharm. 1884, 224, 259.

Verbindung zu stehen, aus welcher sie sofort kein Jod ausscheidet, diese Abscheidung aber erfolgt, sobald die saure Reaction eingetreten, die Oxydation also im vollen Gange ist, wobei wir uns der Ansicht nicht verschliessen können, dass auch hier, wie bei den meisten Oxydationsvorgängen, in der feuchten Luft sich Wasserstoffsperoxyd bildet, welches dann erst die Jodausscheidung bedingt.

Beide Destillate lassen ammoniakalische Silberlösung unverändert, dagegen wird alkalische Kupferlösung durch die niedriger siedende Flüssigkeit reducirt. Kalilauge bräunt beide Destillate unter Abscheidung von Harzklümpchen und dem Geruch nach Aldehydharz, während nur die niedriger siedende Flüssigkeit bei Zusatz von Jodkalium Jodoform bildet.

Das specifische Gewicht der niedriger siedenden Flüssigkeit betrug bei 20° 0.719, jenes der höheren 0.721.

Zahlreiche Dampfdichtebestimmungen und Analysen der beiden Destillate gaben keine entscheidenden Resultate, weil es nicht gelang, sie vollständig rein zu erhalten, sie gestatteten aber mit grosser Wahrscheinlichkeit den Schluss auf Polymerie der beiden Flüssigkeiten und liessen es auch möglich erscheinen, dass Vinyläthyläther oder Vinyläther vorliege.

In directen Versuchen mit Vinyläthyläther, welcher nach der Methode von Wislicenus¹⁾ aus Monochloracetal dargestellt worden war — die Darstellung des Vinyläthers, welchen Semmler²⁾ durch Behandeln von Vinylsulfid mit Silberoxyd aus dem ätherischen Oel von *Allium ursinum* gewonnen hatte, gelang uns nicht, auch war nicht genügendes Material vorhanden —, wurden zwar durch Quecksilberlösung reichliche weisse Niederschläge erhalten, welche jedoch bei der Behandlung mit Kalilauge das graue explosive Acetylenquecksilber nicht lieferten, sich daher ganz anders verhielten, als die in Frage stehende Vinylverbindung aus dem Aether. Auch unterschied sich die Zusammensetzung der auf diese Weise erhaltenen Niederschläge im Gehalt an Chlor und Quecksilber von den Niederschlägen der Vinylverbindung aus dem Aethyläther.

Dagegen verhielten sich Vinylchlorid und Vinyljodid in alkoholischer Lösung gegen Quecksilberlösung wie der käufliche Aethyläther. Die hier erhaltenen weissen amorphen Niederschläge gaben mit Kali das heftig explodirende Zersetzungsproduct.

Diese Umsetzung des Vinylchlorids und Jodids kann hier doch wohl nur so stattgefunden haben, dass beide ihr Chlor und Jod an Quecksilber abtraten, dafür eine Hydroxylgruppe einwechselten und

1) Ann. Chem. Pharm. 192, 106.

2) Ann. Chem. Pharm. 241, 115.

der Vinylalkohol im Entstehungsmoment mit der Quecksilberlösung die bekannte weisse Verbindung gab.

Hieraus ergibt sich mit Nothwendigkeit der Schluss, dass der im Aether enthaltene und auf die Quecksilberlösung wirkende Körper nur Vinylalkohol sein kann, welcher hier in seiner ätherischen Lösung beständig ist und die bekannte Umsetzung in die Aethylidengruppe nicht erfährt.

Die Beantwortung der Frage nach der Entstehung des Vinylalkohols bei der Bereitung und bei der Aufbewahrung des Aethyläthers war Gegenstand weiterer Versuche.

Wenn man durch reinen Aether längere Zeit ozonhaltige Luft leitet oder ihn mit einer Lösung von Wasserstoffsperoxyd anhaltend schüttelt, so giebt er mit Quecksilberlösung wieder Vinylquecksilberoxychlorid.

Dasselbe ist der Fall bei der Oxydation des Aethers mit Chromsäure. Hierbei bildet sich zunächst stets die Vinylverbindung, aus dieser dann Essigsäure. Aldehyd konnte unter den Oxydationsproducten nicht nachgewiesen werden.

Um diese Vinylverbindung zu isoliren, wurde ein tubulirtes Destillationskölbchen mit trockner Chromsäure zur Hälfte gefüllt und mit einer gut gekühlten Vorlage verbunden. Lässt man reinen Aether tropfenweise zur Chromsäure fließen, so findet eine heftige Reaction statt, bei welcher das flüchtige Product sofort abdestillirt. Bei gut geleiteter Operation riecht das Destillat fast gar nicht nach Aether, sondern besitzt einen eigenartigen, an Aldehyd erinnernden Geruch. Bei der Fractionirung des Destillats wurde der bei 33° übergehende Antheil besonders aufgefangen. Er besass ein spec. Gewicht 0.723 bei 15°, bräunte nicht Kalilösung, schied kein Jod aus Jodkalium aus, war neutral, Lackmuspapier wurde selbst beim Abdunsten nicht geröthet, dagegen lieferte er einen ungemein reichlichen Quecksilberniederschlag. Wiederholte Dampfdichtebestimmungen verliefen resultatlos. In seinen Eigenschaften glich dieses Destillat vollständig dem auf Seite 2873 beschriebenen Destillat vom Siedepunkt 37°, es liegt hier augenscheinlich wieder eine Polymerisation des Vinylalkohols vor. Bei diesem Process scheint die Chromsäure bis zu Chromoxydul reducirt zu werden, denn der braune Rückstand in der Retorte löste sich in Salzsäure ohne Chlorentwicklung und in einem Falle, in welchem der Destillationskolben sich bereits seit einer halben Stunde abgekühlt hatte, explodirte der Inhalt unter Entflammung und Bildung von grünem Chromoxyd.

Die Oxydation des Aethers und die Bildung des Vinylalkohols erfolgt aber auch durch den atmosphärischen Sauerstoff und zwar unter gleichzeitiger Entstehung von Wasserstoffsperoxyd.

Käuflicher Aether wurde in verschiedenen Versuchen durch Schütteln mit wässriger schwefliger Säure von Wasserstoffsperoxyd befreit, dann mit Kalkmilch geschüttelt, entwässert und mit Phenylhydrazin destillirt und so von dem Vinylalkohol befreit. Die eine Hälfte dieses Aethers wurde trocken, die andere mit Wasser vermischt durch ungefähr drei Wochen dem directen Sonnenlicht ausgesetzt. Beide Aetherproben gaben nach dieser Zeit mit Chromsäure durch Blaufärbung Wasserstoffsperoxyd und durch die Quecksilberlösung die Anwesenheit der Vinylverbindung zu erkennen.

Wurde käuflicher Aether mit verdünnter Chromsäurelösung vermischt, so trat nur eine äusserst schwache Blaufärbung ein, welche dagegen sehr deutlich und intensiv wurde, wenn man dieses Gemisch kräftig mit Luft schüttelte.

In einem anderen Versuche wurde ein völlig reiner, wiederholt über Phenylhydrazin rectificirter Aether vom spec. Gewicht 0.721 und Siedepunkt 34° , welcher keine Spur einer Einwirkung auf die Quecksilberlösung zeigte, völlig neutral war und Jodkalium nicht veränderte, in nicht völlig gefüllter Flasche durch 2 Monate dem directen Sonnenlicht ausgesetzt.

Nach dieser Zeit gab derselbe Aether einen starken Niederschlag mit Quecksilberlösung und schied Jod aus Jodkalium aus, aber auch andere Reactionen liessen keinen Zweifel an der Anwesenheit des Wasserstoffsperoxyds. Chromsäure gab die bekannte blaue Färbung, nach Zusatz von Guajak tinktur und frisch bereitetem kaltem Malzauszug wurde die Probe stark gebläut, ebenso Jodkaliumstärkelösung, Indigolösung wurde bei Zusatz von Ferrosulfat sofort entfärbt. Kalilauge verhielt sich dagegen indifferent. In einem anderen Falle wurde auch diese stark gelb gefärbt.

Diese Entstehung von Wasserstoffsperoxyd erklärt vollständig die in der chemischen Literatur vorhandenen Angaben über Explosionen beim Abdampfen von Aethyläther, welcher längere Zeit aufbewahrt war, so jene von Schär ¹⁾ beschriebene Explosion beim Abdampfen von fetthaltigem Aether, die vor Kurzem in Münster in der agricultur-chemischen Versuchsstation ²⁾ erfolgte Explosion eines als rein bezogenen Aethers, eine Beobachtung von Picard ³⁾ u. s. w.

Es liegt ausserhalb der Grenzen dieser Arbeit zu untersuchen, ob es sich hier nur um eine Concentration des entstandenen Wasserstoffsperoxyds handelt oder ob Aethylsperoxyd, $(C_2H_5)_2O_3$ oder etwa das von Legler ⁴⁾ beschriebene und bei langsamer Verbrennung des

¹⁾ Archiv der Pharmacie 25, 1887.

²⁾ Pharmac. Zeitung 1889, S. 426.

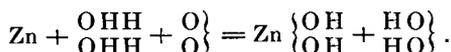
³⁾ Chem. Centralbl. 1889, S. 418.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, 3343.

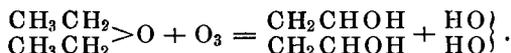
Aethers entstehende Hexaoxymethylenhydroperoxyd, $(\text{CH}_2\text{O})_6\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ mit im Spiel war.

Das gleichzeitige Auftreten von Wasserstoffsperoxyd und Vinylalkohol bei der Einwirkung von Luft und Licht auf Aethyläther erinnert lebhaft an die interessante Entdeckung von Schönbein, dass die Oxydation der Metalle durch Luft und Wasser stets eine Bildung von Wasserstoffsperoxyd veranlasst, ja es liegt sogar hier der völlig analoge Process vor.

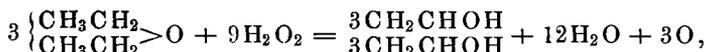
Beim Schütteln von gekörntem Zink in einer Flasche mit Luft und wenig Wasser entsteht neben Zinkhydroxyd stets Wasserstoffsperoxyd. Nach Traube's¹⁾ Untersuchungen verläuft dieser Process in nachstehender Weise:



Bei den bekannten Beziehungen des Ozons zum Aether und der Thatsache, dass sich neben Ozon stets Wasserstoffsperoxyd bildet, sowie dass es uns gelungen ist, durch Einleiten ozonhaltiger Luft im Aether Vinylalkohol zu erzeugen, dürfte die analoge Gleichung beim Aethyläther nachstehende Form erhalten.



Wir haben aber auch durch den directen Versuch nachgewiesen, dass durch Behandlung von reinem Aether mit Wasserstoffsperoxyd ebenfalls Vinylalkohol entsteht und daher wohl in nachstehender Weise die Oxydation erfolgt:



wobei der wahrscheinlich als Ozon freiwerdende Sauerstoff zur Oxydation weiterer Aethermoleküle, vielleicht zur Bildung von Aethylperoxyd Verwendung findet.

Es stellt sich daher diese Oxydation als ein continuirlicher Vorgang dar, in welchem das Wasserstoffsperoxyd gerade so verbraucht wird, wie in dem Verhalten des Zinks gegen Luft und Wasser, und es ist daher nur natürlich, dass bei dieser Oxydation des Aethers das Wasserstoffsperoxyd immer mehr zurücktritt, ja oft ganz verschwindet, während der Vinylalkohol in seiner ätherischen Lösung beständiger ist und erst allmählich durch den atmosphärischen Sauerstoff ohne gleichzeitige Bildung von Wasserstoffsperoxyd in Essigsäure übergeht, wie wir durch directe Versuche bewiesen haben. Diese letztere Oxydation vollzieht sich wahrscheinlich in zwei Phasen, in deren ersterer die secundäre Alkoholgruppe in die Carbonylgruppe

¹⁾ Diese Berichte XV, 667.

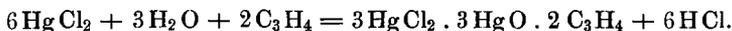
verwandelt wird, während das Wasser im Moment seiner Entstehung mit der Gruppe CH_2CO Essigsäure CH_3COOH bildet.

Dass bei der Oxydation des Aethers der Sauerstoff als Ozon wirkt, wird durch die Bildung des Aethylperoxyds, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_3$ bewiesen, welches an den bereits früher erwähnten Aetherexplosionen sicher einen hervorragenden Antheil hat.

Wie aber erklärt sich die Bildung des Vinylalkohols während der Bereitung des Aethers? Wir haben, wie früher erwähnt, bei der Darstellung des Aethers die einzelnen Fractionen des Destillats gesondert aufgefangen und in allen durch die alkalische Quecksilbermonoxychloridlösung Vinylquecksilberoxychlorid erhalten. Die geringen Mengen von atmosphärischer Luft, welche sich im Verlauf der Darstellung im Destillationsapparat befinden oder mit denen das Destillat im Kühlapparat in Berührung kommt, dürften die Entstehung dieser beiden Verbindungen kaum erklären. Wir erinnern aber an die interessante Beobachtung von Richarz ¹⁾, dass bei Gegenwart von 70 procentiger Schwefelsäure durch Ueberschwefelsäure oder Sulfurylsuperoxyd, SO_4 , leicht Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Es wäre möglich, dass bei der Darstellung des Aethyläthers aus Schwefelsäure und Alkohol die Bildung von SO_4 nebenher läuft, woraus sich dann die Oxydation des Aethers und die Entstehung des Vinylalkohols leicht erklären würde, doch wäre der directe Beweis dafür allerdings kaum zu führen. Wir sehen uns daher ausser Stande, für die Entstehung des Vinylalkohols bei der Darstellung des Aethers gegenwärtig eine befriedigende Erklärung zu geben.

Wir bemerken schliesslich, dass der Ausgangspunkt unserer Untersuchung, das Vinylquecksilberoxychlorid, in seiner Zusammensetzung nicht isolirt dasteht, sondern dass analoge Verbindungen bekannt sind.

Kutscherow ²⁾ hat in seiner Arbeit über die Einwirkung der Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe auf Quecksilberoxyd und dessen Salze eine analoge Verbindung kennen gelehrt, indem er Allylen, C_3H_4 , auf Quecksilberchlorid bei Gegenwart von Natriumcarbonat, also auf unser ihm unbekanntes Quecksilbermonoxychlorid, in alkalischer Lösung einwirken liess. Er drückt den Vorgang durch nachstehende Gleichung aus:



Durch Zersetzung des weissen krystallinischen Niederschlages mit Salzsäure erhielt er unter Mitwirkung der Elemente des Wassers Aceton in nachstehender Weise:



¹⁾ Diese Berichte XXI, 1669.

²⁾ Diese Berichte XVII, 13.

Durch Kaliumhydroxyd wird der weisse Niederschlag, dessen Formel Kutscherow auch $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO} \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_4\text{HgO})$ schreibt, nur gelb und successive ärmer an Chlor, ohne damit die Eigenschaft zu verlieren, mit Säuren Aceton zu geben. Die mit Kali behandelte Allylenverbindung wurde auf ihre Explosivität nicht untersucht, sowie auch ihre weiteren Zersetzungsproducte nicht studirt.

Hier wie in der Vinylgruppe und in einer ganzen Anzahl anderer von uns beobachteter Fälle stellt sich die Thatsache heraus, dass ungesättigte Kohlenwasserstoffe oder vielmehr solche mit doppelter und dreifacher Kohlenstoffbindung und deren Hydroxylderivate mit alkalischer Quecksilbermonoxychloridlösung in Wasser unlösliche Verbindungen eingehen von wahrscheinlich analoger Zusammensetzung.

Wir fassen die Resultate unserer Arbeit dahin zusammen:

1. Der Vinylalkohol ist ein ständiger Begleiter des Aethyläthers.
2. Vinylalkohol entsteht schon bei der Bereitung des Aethers, er ist Product der Oxydation des reinen Aethers durch den atmosphärischen Sauerstoff unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffsperoxyd, er entsteht aber auch durch Einwirkung der letzteren Verbindung auf Aether, ferner durch ozonisirten Sauerstoff, durch Chromsäure.
3. Der Vorgang der Oxydation des reinen Aethers unter gleichzeitiger Bildung von Vinylalkohol und Wasserstoffsperoxyd ist völlig analog der zuerst von Schönbein beobachteten Entstehung des Wasserstoffsperoxyds bei der Oxydation des Zinks bei Gegenwart von Luft und Wasser.
4. Der Vinylalkohol wird aus dem Aether abgeschieden durch wiederholtes Schütteln mit Wasser, durch die alkalische Quecksilbermonoxychloridlösung, durch Behandeln mit Brom, durch Phenylhydrazin, und er wird vollständig zersetzt durch Kaliumhydroxyd.
5. Phenylhydrazin entzieht dem Aether den Vinylalkohol, indem sich ein symmetrisches secundäres Hydrazid bildet, welches mit dem aus Acetaldehyd erhaltenen identisch oder vielleicht nur tautomer ist.
6. Alkalische Quecksilbermonoxychloridlösung führt den Vinylalkohol des Aethers in die weisse, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Verbindung $\overset{\text{CH}_2}{\text{C}}\text{HOHgOHgHgCl}_2$ über, welche beim Kochen mit Kali in dunkelgrünes, fast schwarzes, unlösliches, beim Erhitzen heftig explodirendes Acetylenquecksilber, $\text{HC}:\text{CHgHg}(\text{OH})_2 + \text{Hg}_2(\text{OH})_2$, und in einen in Kalilauge löslichen und daraus fällbaren Körper von der Zusammensetzung $\text{HC}:\text{CHgOHgCl}_2$, Acetylenquecksilberoxychlorid, zerlegt wird.
7. Vinylquecksilberoxychlorid giebt beim Behandeln mit Brom Bromal und Bromoform, mit Jod Jodoform, es scheidet aus Jodkalium

Kaliumhydroxyd ab, giebt mit Schwefelwasserstoff neben kleinen Mengen Monothioaldehyd vorzugsweise γ -Trithioaldehyd, mit Schwefelammon Acetamid und Thioacetamid.

8. Bei der Oxydation durch Chromsäure und Kaliumpermanganat entsteht als Hauptproduct Essigsäure.

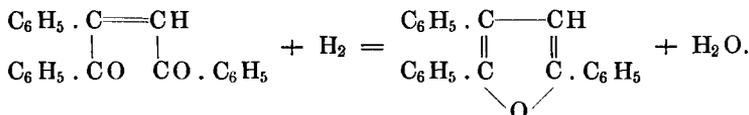
Breslau, im October 1889.

511. Francis R. Japp und Felix Klingemann:
Ueber das $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrol und die Constitution des Zinin-
schen Lepidens und seiner Derivate.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 31. October.)

Vor einiger Zeit haben wir gezeigt, dass aus $\alpha\beta$ -Dibenzoylstyrol (Anhydroacetophenonbenzil) durch die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure Triphenylfurfuran entsteht ¹⁾:



Wir bemühten uns vergebens, das entsprechende Dibenzoylstilben $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}=\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ darzustellen, um dies dann durch Behandlung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \quad \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ mit Jodwasserstoffsäure in Tetraphenylfurfuran zu verwandeln, jedoch haben wir damals darauf hingewiesen ²⁾, dass in dem Zinin'schen Lepiden vom Schmelzpunkt 175° das gewünschte Tetraphenylfurfuran vorliegen dürfte ³⁾.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2933.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2934.

³⁾ Es entging uns zur Zeit, dass schon im Jahre 1870 (Ann. Chem. Pharm. 153, 358) Dorn dem Lepiden eine ähnliche Constitution zuerkannt hat.

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}=\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
 Er nennt es »Oxyphenyltetrol« und legt ihm die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}-\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

bei, welche es als Tetraphenylderivat des Furfurans mit dem erst im Jahre 1877 von Schiff (diese Berichte X, 1193) aufgestellten Furfurankern erscheinen lässt.