

der Prüfung der so erhaltenen Lösung war es indessen kaum möglich, die geringste Spur von Quecksilber nachzuweisen. In Folge dessen wurde der in Salzsäure und Kaliumchlorat ungelöst gebliebene Rückstand näher untersucht, und dabei constatirte ich, dass das gesuchte Quecksilber in dem unlöslichen Rückstand zurückgeblieben war.

Nun wurde eine neue Probe des quecksilberhaltigen Magens der Einwirkung der Salzsäure und des Kaliumchlorates ausgesetzt. Diese Operation führte ich aber in einer Glasschale aus. Am Boden derselben setzten sich nach kurzer Zeit kleine Quecksilberkügelchen ab, die man deutlich sehen konnte. Nach der Zerstörung der organischen Materien und nach der Abtreibung von Chlor durch Erhitzung im Wasserbade waren die am Boden der Glasschale gesammelten Quecksilberkügelchen noch nicht verschwunden, man sah sie unverändert am Boden der Glasschale liegen.

Von der Schwerlöslichkeit des Quecksilbers bei der Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat überzeugte ich mich auch mit reinem Quecksilber. Diese Proben wurden mit concentrirter und verdünnter Salzsäure, bei gewöhnlicher Temperatur und längerer Einwirkung, wie auch auf dem Wasserbade ausgeführt, und in allen Fällen kam ich zum Resultate, dass Quecksilber in Salzsäure und Kaliumchlorat schwer löslich ist.

Es ist also unbedingt nothwendig, bei der Zerstörung der organischen Substanzen durch Salzsäure und Kaliumchlorat die eben erwähnte Eigenschaft des metallischen Quecksilbers nicht ausser Acht zu lassen, und nicht nur bis zur Zerstörung der organischen Materien, sondern mehrere Stunden weiter die Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat unter Erwärmen und öfterem Umrühren fortzusetzen.

Belgrad, im Februar 1891. Königl. serbisches Staatslaboratorium.

160. J. Kondakoff: Bemerkung zu Carl Hell und M. Wildermann's Abhandlung: »Ueber Halogenderivate des Amylens«.

(Eingegangen am 2. März.)

In der im zweiten Hefte dieser Berichte erschienenen Abhandlung »Ueber Halogenderivate des Amylens« (pag. 216—223) behaupten die Verfasser derselben, C. Hell und M. Wildermann, dass »seit den sechziger Jahren . . . bis auf die neueste Zeit über diese Verbindungen so gut wie gar nichts mehr veröffentlicht worden« sei. Diese Behauptung ist jedoch nicht richtig, indem vom Jahre 1885 an bis auf

die jüngst verflossene Zeit über den betreffenden Gegenstand eine Reihe von Arbeiten, und zwar von mir, publicirt worden sind. Diese Arbeiten sind im Journal der Russ. Chem. Ges. [XVII, 290; XIX 337, 619; XX, 141, 148] erschienen und Referate derselben in diesen Berichten [XVIII, 660; XXI, 183, 439, 440]. Da nun die Autoren hiervon augenscheinlich keine Kenntniss haben, so sehe ich mich veranlasst, sie auf meine Arbeiten aufmerksam zu machen und damit zugleich meine Ansprüche auf das Recht der Ausarbeitung jener Frage zur Geltung zu bringen. Bei dieser Gelegenheit kann ich jedoch nicht umhin, auch einige weitere Thatsachen mitzutheilen, welche in den erwähnten Referaten noch nicht enthalten sind.

Das gewöhnliche Amylen¹⁾, mit welchem, wie aus der Abhandlung hervorgeht, Hell und Wildermann operirt haben, besteht nach den Untersuchungen von Flawizky, Wyschnjegradsky, Eltekoff u. a. aus dem Isopentan und, nach Wyschnjegradsky²⁾ wenigstens, aus den drei folgenden Amylenen: dem Trimethyläthylen, dem asymmetrischen Methyläthyläthylen und dem Propyläthylen, nach Eltekoff³⁾ dagegen ausser dem Isopentan noch aus vier Substanzen, nämlich dem Trimethyläthylen, dem asymmetrischen Methyläthyläthylen, dem symmetrischen Methyläthyläthylen und dem Isopropyläthylen.

Mit einem derartigen Gemenge von Kohlenwasserstoffen hatten Gutrie und Bauer gearbeitet, woher denn auch ihre Resultate keineswegs als endgültige betrachtet werden können. Ebendasselbe lässt sich über die Arbeit von Hell und Wildermann sagen. Bei meinen Untersuchungen bin ich dagegen von verschiedenen Amylenen von durchaus bestimmter Structur ausgegangen.

Aus Trimethyläthylen⁴⁾ und gasförmigem Chlor erhält man bei $+16^{\circ}$ und -20° ausser den Producten C_5H_9Cl und $C_5H_{11}Cl$ noch Trimethyläthylenchlorid mit dem Siedepunkt $133-135^{\circ}$ und einer Dampfdichte von 4.92. Für $C_5H_{10}Cl_2$ ergibt sich aus der Berechnung 4.88. Die Bestimmung des Chlors ergab Zahlen, welche der Formel $C_5H_{10}Cl_2$ entsprechen, indem 0.152 g desselben 0.3095 g Clorsilber lieferten.

Gefunden wurde 50.32 pCt. Chlor, berechnet 50.35 pCt. Chlor.

¹⁾ Dieser von der Kahlbaum'schen Fabrik hergestellte Kohlenwasserstoff pflegt seinen Bestandtheilen nach sehr verschieden zu sein, da sich von einigen Präparaten nur der dritte Theil, von anderen die Hälfte, wieder andere aber sich fast vollständig in Schwefelsäure auflösen. Die Autoren haben jedenfalls eines der besten Präparate in Händen gehabt.

²⁾ Journ. Russ. Chem. Ges. 1877, pag. 218.

³⁾ Dasselbst 1877, pag. 197.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, Ref. 660.

Ausser diesen Producten erhält man noch andere mit hohem Siedepunkte, wenn Chlor im Ueberschuss genommen wird, oder wenn man das vermittelst Chlorcalcium und Schnee abgekühlte Trimethyläthylen mit flüssigem Chlor chlorirt. In letzterem Falle verläuft die Reaction unter Zischen und Erhitzung, mit einem Worte ganz ähnlich wie bei der Einwirkung von Brom. Wenn sich mit flüssigem Chlor ebenso bequem operiren liesse wie mit Brom, so würde man sicher bloß Additionsproducte erhalten; so aber sind die erzielten Verbindungen sowohl in Bezug auf ihren Siedepunkt als auf ihre Zusammensetzung verschieden. Abgesehen von einer unbedeutenden Menge C_5H_9Cl und $C_5H_{11}Cl$ bestehen die Producte aus $C_5H_{10}Cl_2$, $C_5H_9ClCl_2$ und $C_5H_8Cl_4$.

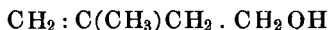
Isopropyläthylen ¹⁾ giebt mit gasförmigem Chlor fast ausschliesslich Isopropyläthylenchlorid mit dem Siedepunkt 143 bis 144.5° und nur eine ganz geringe Menge α -Aethylallylchlorid:



Das gemischte Amylen ²⁾, welches bekannter Weise hauptsächlich aus Isopropyläthylen und dem asymmetrischen Methyläthyläthylen besteht, giebt mit gasförmigem Chlor zwei Producte, wovon das eine Isopropyläthylenchlorid, das andere aber ein ungesättigtes, bei $101-103^{\circ}$ siedendes Monochlorid ist und ein Substitutionsproduct des asymmetrischen Methyläthyläthylens vorstellt. Dieses Monochlorid liefert beim Erwärmen mit wässriger Potaschelösung einen ungesättigten, primären Alkohol, welcher, wie sich bei Oxydation vermittelst übermangansauren Kalis herausstellt, aus einem Gemenge von α -Aethylallylalkohol:



und wahrscheinlich



besteht.

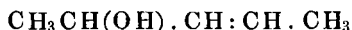
Das symmetrische Methyläthyläthylen ³⁾ giebt mit gasförmigem Chlor hauptsächlich als Additionsproduct Methyläthyläthylenchlorid,



welches bei $138-139.5^{\circ}$ siedet, und ein wenig des ungesättigten Monochlorids



Das letztere verwandelt sich bei Behandlung mit Wasser in den entsprechenden ungesättigten secundären Alkohol



1) Diese Berichte XXI, Ref. 439.

2) Diese Berichte XXI, Ref. 440.

3) Journ. d. Russ. Chem. Ges. 1887, p. 337.

mit dem Siedepunkt $117 - 118^{\circ}$, welcher sich mit Brom zu einem dickflüssigen Bromür, $C_5H_{10}Br_2O$, verbindet und unter Einwirkung von Mineralsäuren sich zum Methylpropylketon isomerisirt.

Mit der Chlorirung des beim Behandeln von käuflichem Amylen mit Schwefelsäure zurückbleibenden Kohlenwasserstoffs bin ich gegenwärtig noch beschäftigt und werde nächstens die diesbezüglichen Ergebnisse mittheilen ¹⁾).

Die dargestellten Resultate der Chlorirung verschiedener Amylene führten mich zum Schluss, dass der Unterschied zwischen der Reaction des Chlors und des Broms nur ein scheinbarer sei und hauptsächlich von den verschiedenen Temperaturverhältnissen herrühre, sowie ferner durch den ungleichen Aggregatzustand dieser beiden Halogene verursacht würde. Um die Richtigkeit dieser Voraussetzungen zu prüfen, unternahm ich Bromirungen der verschiedenen Amylene mit gasförmigem und flüssigem Brom unter variirten Bedingungen.

Bei Durchströmen des trockenen, gasförmigen Broms über der Oberfläche des gemischten Amylens in Kohlensäureatmosphäre und bei einer Temperatur von 20° erhielt ich die Bromproducte:

1) $80 - 110^{\circ}$; 2) $110 - 120^{\circ}$; 3) $120 - 180^{\circ}$;

sie gaben bei Zersetzung durch Wasser:

1) Dimethyläthylcarbinol; 2) den ungesättigten α -Aethylallylalkohol, welcher sich zum Aldehyd isomerisirt; 3) einen ungesättigten Alkohol, der sich zum Keton isomerisirt; 4) ein bei $207 - 212^{\circ}$ siedendes Glycol und 5) Bromhydrin des obigen Glycols.

Fügt man sehr allmählich trockenes Brom zum trockenen, durch Schnee und Salz abgekühlten Trimethyläthylen hinzu, so entsteht, wie überhaupt bei den Amylenen und den anderen Olefinen, das entsprechende Additionsproduct ohne bemerkbare Beimengung der übrigen Producte und ohne sichtbare Ausscheidung von Bromwasserstoff. Werden jedoch die angeführten Bedingungen nicht eingehalten, so verläuft die Bromirung mit starker Erhitzung, Ausscheidung von Bromwasserstoffsäure und Bildung von C_5H_9Br und $C_5H_{10}Br_2$, von welchen sich das erste durch Addition in $C_5H_9BrBr_2$ und dann weiter durch Substitution in $C_5H_8Br_2Br_2$ verwandelt.

Auf Grund aller im Obigen dargelegten Thatsachen lässt sich die Chlorirung der Amylene durch die folgenden Gleichungen veranschaulichen:

- 1) $C_5H_{10} + Cl_2 = C_5H_{10}Cl_2$,
- 2) $C_5H_{10}Cl_2 - HCl = C_5H_9Cl$,
- 3) $C_5H_{10} + HCl = C_5H_{11}Cl$.

¹⁾ Eine vorläufige Mittheilung hierüber befindet sich im Journ. d. Russ. Chem. Ges. 1887, p. 337.

Hierbei stellt sich heraus, dass diejenigen Amylene, und überhaupt Olefine, welche sich mit Mineralsäuren leicht verbinden, hauptsächlich ungesättigte Monochloride geben, diejenigen aber von ihnen, welche mit jenen Säuren schwer eine Verbindung eingehen, mit Chlor ausschliesslich Additionsproducte liefern.

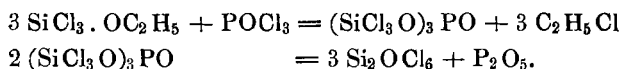
In Bezug auf alle übrigen Schlussfolgerungen muss ich auf meine im Vorbergehenden citirten Arbeiten verweisen. Was nun aber die Arbeit von Hell und Wildermann und ihre Schlüsse betrifft, so sind sie nichts mehr als eine Wiederholung der von mir bereits vor fünf Jahren abgeschlossenen Arbeit.

Warschau, $\frac{15.}{27.}$ Februar 1891. Laboratorium d. Medicin. Chemie.

161. H. N. Stokes: Ueber die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Kieselsäureäther und deren Chlorderivate.

(Eingegangen am 25. März.)

Phosphoroxychlorid wurde zur Einwirkung auf das Trichlorhydrin des Orthokieselsäureäthers, $\text{SiCl}_3 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, gebracht in der Hoffnung, dass auf diesem Wege das Siliciumoxychlorid Si_2OCl_6 erhalten werden könnte, welches von Friedel und Ladenburg entdeckt worden ist (Ann. Chem. Pharm. 147, 355):



Die Reaction verlief jedoch in einem anderen Sinne.

Beim Erhitzen des Trichlorhydrins im geschlossenen Rohre mit einem Ueberschuss von Phosphoroxychlorid begann die Reaction bei 180° und war in ungefähr zwei Stunden vollendet; die Reactionsproducte waren Aethylchlorid, ein weisser, amorpher Körper und Siliciumtetrachlorid, welches isolirt und am Siedepunkte als solches erkannt wurde, desgleichen auf Grund einer Analyse und der Ueberführung in den Aethyläther. Siliciumoxychlorid konnte unter den Reactionsproducten nicht gefunden werden.

Der amorphe Körper wurde vom Ueberschuss an Phosphoroxychlorid durch Erhitzen auf $150\text{--}200^\circ$ in einem Strome trockner Luft befreit; seine Analyse ergab Zahlen, die auf die Formel $\text{SiP}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$