

ANNALEN  
DER  
CHEMIE UND PHARMACIE.

---

LI. Bandes drittes Heft.

---

Untersuchung des Knoblauchöls;  
von *Theodor Wertheim*.

---

Bekanntermassen ist der Knoblauch ein sehr beliebtes Genussmittel des gemeinen Mannes in manchen Ländern; namentlich wird er in Böhmen, Polen und Ungarn in grosser Quantität angebaut und consumirt. Er verdankt diese Anwendung hauptsächlich der Gegenwart eines schwefelhaltigen, flüchtigen Körpers, des sogenannten Knoblauchöls. Alles, was man bisher von diesem Körper wufste, beschränkt sich auf einige dürftige Angaben in Betreff des rohen Productes, welches durch Destillation der Zwiebeln von *Allium sativum* mit Wasser gewonnen wird; auch sind überhaupt bisher noch so wenige organische Schwefelverbindungen näher untersucht, dass das Studium eines jeden derartigen Körpers Resultate für die Wissenschaft zu liefern versprach. Ich unterwarf deshalb das flüchtige Knoblauchöl einer ausführlicheren chemischen Untersuchung; sie wurde in dem Laboratorium des Hrn. Prof. Redtenbacher und unter seiner gütigen Anleitung ausgeführt, und die vorliegende Abhandlung ist das Resultat derselben, so weit sie bisher gediehen ist.

Um Knoblauchöl darzustellen, werden die sorgfältig zerstampften Zwiebeln von *Allium sativum* in einer geräumigen Blase mit Wasser destillirt. Mit den ersten Antheilen des Was-

sers geht auch die grösste Menge des Oeles über. Ein Centner Knoblauch liefert 3 — 4 Unzen dieses unreinen Productes. Dasselbe bildet eine dunkelbraungelbe, ölarartige Flüssigkeit, die im Wasser untersinkt und den widerlichen, eigenthümlichen Geruch des Knoblauchs im höchsten Grade besitzt. Das darüberstehende Wasser enthält eine nicht unbedeutende Menge davon in emulsionsartiger Auflösung. Bei den späteren Operationen wurde es immer wieder in die Blase zurückgegossen. Das so erhaltene rohe Product läßt sich nicht ohne besondere Vorsicht für sich destilliren, denn erhitzt man es bis zum Siedpunkte, der ungefähr bei 150° C. liegt, so tritt plötzlich eine rasche Erwärmung ein, begleitet von einer unaufhaltsamen Zersetzung. Es entwickeln sich Dämpfe von unerträglichem, erstickendem Geruche, ohne dafs eine Spur von Knoblauchöl übergeht, während eine klebrige, schwarzbraune Masse im Grunde der Retorte zurückbleibt. Bevor noch diese Zersetzung eintritt, etwa bei 140°, wird sie gleichsam angekündigt durch eine auffallende Farbenveränderung der Flüssigkeit. Das vorher braungelbe Oel wird allmählig tief dunkelbraun gefärbt. Um die Destillation des ursprünglichen Productes für sich zu bewerkstelligen, mufs dieselbe im Wasserbade vorgenommen werden, wobei, ohne dafs die Flüssigkeit zum Sieden kommt, reineres Oel ziemlich rasch abdunstet. Man kann die Operation etwas beschleunigen, wenn man statt des Wasserbades ein Bad von Kochsalzlösung anwendet. Man erhält auf diese Weise nach einmaliger Rectification des rohen Oels für sich, bereits ein reineres Product, als man durch mehrmalige Rectification mit Wasser erhalten würde. Das so gereinigte Oel ist zum Unterschiede von dem rohen leichter als Wasser, und wird beim Sieden nicht zersetzt. Es ist blafs-gelb gefärbt und besitzt den unveränderten Geruch des ursprünglichen Oels, nur dafs er an Widrigkeit abgenommen hat. Nur die letzten Antheile sind tiefer gelb gefärbt, auch gehen sie langsamer über als die früheren, und sind schwerer als Wasser. Hat man die Destil-

lation so lange fortgesetzt, bis nichts mehr übergeht, so bleibt im Grunde der Retorte eine dunkelbraune, schwerflüssige Masse von sehr widrigem Geruche zurück. Die ganze Menge des Rectificates beträgt etwa  $\frac{2}{3}$  des rohen Productes. Das rectificirte Knoblauchöl ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird es nicht verändert. Rauchende Salpetersäure bewirkt eine stürmische Zersetzung; nach vollendeter Reaction enthält die Flüssigkeit Schwefelsäure und Oxalsäure; beim Verdünnen derselben mit Wasser scheiden sich gelblichweisse Flocken ab. Concentrirte Schwefelsäure löst das rectificirte Knoblauchöl mit purpurrother Farbe auf; beim Verdünnen der Auflösung mit Wasser wird, allem Anscheine nach, unverändertes Oel wieder abgeschieden. Trocknes Chlorwasserstoffgas wird von wasserfreiem Oel in grosser Quantität absorbirt; die tief indigblaue Flüssigkeit wird aber schon durch längeres Stehen an der Luft allmählig, durch gelinde Erwärmung oder Verdünnung mit Wasser augenblicklich fast vollständig entfärbt. Die Auflösungen von Salzen der meisten Metalloxyde bewirken keine Veränderung; aber mit den Lösungen mehrerer edlen Metalle entstehen eigenthümliche Reactionen. Eine Auflösung von Platinchlorid giebt mit rectificirtem Knoblauchöl einen reichlichen, gelben Niederschlag. Eine Auflösung von Quecksilberchlorid bewirkt damit eine starke, weisse Fällung. Mit salpetersaurem Palladiumoxydul entsteht ein licht kermesbrauner Niederschlag. Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt damit eine Fällung von Schwefelsilber hervor, während in der darüberstehenden Flüssigkeit Krystalle anschliessen. Beim Erhitzen des rectificirten Knoblauchöls mit Aetzkali entwickelt sich keine Spur von Ammoniak; es ist dasselbe mithin stickstofffrei. Mit Kalium zusammengebracht, bildet es Schwefelkalium in Menge; dies, so wie die Bildung von Schwefelsäure bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure, zeigt, dass das rectificirte Knoblauchöl schwefelhaltig ist. In

diesem Zustande nun ist das Knoblauchöl zwar hinlänglich rein zur Darstellung der meisten Präparate, allein es ist nichts weniger als rein genug zur Ausmittelung seiner Zusammensetzung und selbst vollkommen farbloses, wasserhelles Oel, das man durch nochmalige Rectification der ersteren Antheile des ersten Rectificates leicht erhält, giebt bei der Analyse sehr veränderliche Resultate. Eine Reihe von Bestimmungen, die ich mit so beschaffenem Oele ausgeführt, ergab beträchtlich abweichende Zahlenwerthe; ich führe jedoch einige derselben an, weil sie zu Betrachtungen leiten, mittelst welcher ich auf die geeignete Methode verfiel, jene Beimengungen vollständig zu entfernen, durch welche diese Differenzen herbeigeführt wurden.

- I. 0,4810 Grm. über Chlorcalcium entwässertes Knoblauchöl gaben in einem Strom von Sauerstoffgas verbrannt: 1,0220 Grm. Kohlensäure und 0,3545 Grm. Wasser.
- II. 0,3700 Grm. Knoblauchöl gaben bei demselben Verfahren 0,8100 Grm. Kohlensäure und 0,2805 Wasser.
- III. 0,5290 Grm. Knoblauchöl gaben hierbei 1,0656 Grm. Kohlensäure und 0,3667 Wasser.

Diese Zahlen entsprechen in 100 Theilen:

	I.		II.		III.
Kohlenstoff	59,06	—	60,57	—	55,39
Wasserstoff	8,19	—	8,42	—	7,70.

Unterzieht man diese unter einander so abweichende Resultate einer näheren Vergleichung, so zeigt sich in anderer Hinsicht eine bemerkenswerthe Uebereinstimmung derselben. Es findet nämlich in jeder dieser Analysen ein und dasselbe relative Verhältniß des Kohlenstoffs zum Wasserstoffe statt, so dafs, wenn man in jeder derselben ein und dieselbe willkürlich angenommene Zahl für die gefundene Menge des Kohlenstoffs substituirt und die proportionale Menge des Wasserstoffs sucht, sich auch für diesen fast genau derselbe Werth in jeder derselben ergibt.

Es verhält sich nämlich:

	Kohlenstoff	Wasserstoff		Kohlenstoff	Wasserstoff
1)	59,06	: 8,19	=	63,33	: 8,78
2)	60,57	: 8,42	=	63,33	: 8,80
3)	55,39	: 7,70	=	63,33	: 8,80.

Warum ich zur Veranschaulichung dieses Verhältnisses eben die Zahl 63,33 und keine andere gewählt habe, wird aus dem Späteren ersichtlich werden. Die in großer Anzahl ausgeführten Schwefelbestimmungen ergaben die verschiedensten Resultate; fast immer jedoch stellte sich ein Verlust zu Hundert heraus, der einem Gehalt an Sauerstoff zugeschrieben werden mußte. Diese und manche andere Thatsachen, die sich im Verlaufe der Untersuchung ergaben, zusammengehalten mit der angeführten Wahrnehmung eines constanten Verhältnisses der Kohlenstoff- und Wasserstoffmengen, machten es mir sehr wahrscheinlich, daß das rectificirte Knoblauchöl ein wechselndes Gemenge mehrerer Schwefelverbindungen und einer Sauerstoffverbindung eines und desselben Radicals sey. Ich werde nun die Methode beschreiben, durch die es mir, von dieser Voraussetzung ausgehend, gelang, diejenige von diesen Verbindungen, die in jenem Gemenge in größter Quantität enthalten, vollständig zu isoliren und zugleich auf die Natur der Uebrigen mit vieler Sicherheit schliessen zu können.

Wirft man Stücke metallischen Kaliums in Knoblauchöl, das durch wiederholte Rectification möglichst gereinigt und sodann über Chlorcalcium vollständig entwässert wurde, so sieht man dieselben sich bald mit einer leberbraunen Schichte bekleiden. Es findet zugleich eine schwache Gasentwicklung statt; das sich entwickelnde Gas brennt mit blaßblauer Flamme. Destillirt man nach einiger Zeit, wenn die Gasentwicklung aufgehört hat, die Flüssigkeit rasch von dem Bodensalze ab, der sich darin gebildet hat, so erhält man ein Destillat, auf welches metallisches Kalium keinerlei Wirkung mehr äußert. Es besitzt den unveränderten Geruch des rectificirten Knoblauchöls und ist vollkommen farblos,

selbst wenn dieses mehr oder minder gelblich gefärbt angewendet worden war. Es beträgt an Gewicht ungefähr zwei Drittheile des rectificirten Knoblauchöls, das zu seiner Darstellung verwendet wurde und erweist sich jederzeit von constanter Zusammensetzung. Seine Eigenschaften stimmen im Wesentlichen gänzlich mit denen des rectificirten Knoblauchöls überein. Es stellt eine wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit von geringerem specifischen Gewicht als Wasser dar, und kann unter dem Druck seiner eigenen Dämpfe ohne Zersetzung im Sieden erhalten werden. Es ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Von rauchender Salpetersäure wird es gleichfalls stürmisch zersetzt unter Bildung von Schwefelsäure und Oxalsäure. Beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich aus der salpetersauren Flüssigkeit dieselben gelblich weißen Flocken ab. Mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid, salpetersaurem Palladiumoxydul und salpetersaurem Silberoxyd entstehen genau dieselben Reactionen, auch sein Verhalten gegen die übrigen Säuren ist vollkommen identisch mit dem des rectificirten Knoblauchöls. Die Analyse dieser Substanz gab folgende Resultate:

- I. 0,2916 Grm. derselben gaben in einem Strom von Sauerstoffgas verbrannt 0,6682 Grm. Kohlensäure und 0,2380 Grm. Wasser.
- II. 0,2554 Grm. gaben 0,2005 Grm. Wasser.
- III. 0,2846 Grm. von anderer Bereitung, gaben bei demselben Verfahren 0,6565 Grm. Kohlensäure u. 0,2250 Grm. Wasser.

Es würde nicht gelingen, die Oxydation des Schwefels durch rauchende Salpetersäure auf die gewöhnliche Weise selbst in der längsten Röhre ohne starken Verlust zu bewerkstelligen; denn die Reaction der rauchenden Salpetersäure auf das Knoblauchöl findet mit explosionsartiger Heftigkeit statt. Diesem Uebelstand läßt sich jedoch vollkommen abhelfen, wenn man den Hals der Glashülse, in welcher das Oel eingeschlossen ist, parallel zum Körper derselben umbiegt. Man erhält dadurch gleichsam eine Retorte von sehr kleinen Dimensionen, und die

zum Sieden erhitzte, rauchende Salpetersäure, in welche das so gestaltete Glaskügelchen eingetaucht wird, bewirkt nun ganz allmählig die vollständigste Oxydation der heraustretenden Dämpfe des Knoblauchöls. Nimmt man beiläufig 0,400 Substanz, so dauert die ganze Operation, die übrigens, sobald sie einmal eingeleitet ist, keine weitere Aufmerksamkeit in Anspruch nimmt, ungefähr 48 Stunden.

0,3547 Grm. gaben auf die angeführte Weise, mittelst rauchender Salpetersäure oxydirt, 0,7000 Grm. schwefelsauren Baryt.

Die angeführten Resultate entsprechen in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	berechnet		
Kohlenstoff	63,01		63,43	66,33	—	C <sub>6</sub> 455,07
Wasserstoff	9,07	8,72	8,78	8,68	—	H <sub>5</sub> 62,40
Schwefel	„	„	27,23	27,99	—	S 201,46.
				100,00	—	718,63.

Die einfachste Formel, welche dieser Zusammensetzung entspricht, ist mithin:



Es fragt sich nun, welches die Beimengungen sind, durch welche jene Differenzen in den Ergebnissen der Analyse des rectificirten Knoblauchöls veranlaßt werden. Untersucht man den Rückstand in der Retorte nach der Destillation über metallischem Kalium, so findet man in demselben eine bedeutende Menge Schwefelkalium, außerdem noch eine geringere Menge einer organischen Substanz, die in Wasser unlöslich und in Aether schwer löslich ist, und deren Entstehung mit der oben erwähnten, schwachen Gasentwicklung im nächsten Zusammenhange zu stehen scheint. Die Bildung von Schwefelkalium muß offenbar von einem Schwefelgehalte herrühren, welcher unabhängig ist von der Constitution des Körpers: C<sub>6</sub> H<sub>5</sub> S; denn dieser wird, wie erwähnt, von metallischem Kalium nicht weiter verändert. Es ist also gewiß, daß in dem rectificirten Knoblauchöl noch ein höheres Sulfid von C<sub>6</sub> H<sub>5</sub> enthalten ist, welches bei der Destillation über metallischem Kalium zu C<sub>6</sub> H<sub>5</sub> S reducirt wird,

während der Ueberschufs des Schwefels sich mit Kalium zu Schwefelkalium verbindet. Der Verlauf der Untersuchung hat ferner, wie weiter unten gezeigt werden wird, die Existenz des Körpers:  $C_6 H_5 O$  gelehrt, es giebt eine später anzuführende Reaction, welche sogar die Gegenwart von  $C_6 H_5 O$  im rectificirten Knoblauchöl nachweist, es haben endlich mehrere Analysen diesen Punkt über allen Zweifel erhoben. Begreiflicher Weise würde nämlich das dem Körper  $C_6 H_5 S$  entsprechende Oxyd oder auch ein Gemenge beider einen höheren procentischen Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff ergeben müsse, als die einfache Schwefelverbindung für sich, und in der That ergab mir die Analyse mit diesem Erforderniß übereinstimmende Resultate, als ich über Kalium destillirtes Oel untersuchte, bei welchem aber die Einwirkung des metallischen Kaliums noch nicht vollständig beendet war. Offenbar war hier der überschüssige Schwefel des höheren Sulfids durch das metallische Kalium bereits vollständig weggenommen worden, ehe noch das Oxyd des Körpers  $C_6 H_5$  durch dasselbe gänzlich zerlegt war.

I. 0,2650 Grm. so gewonnenen Oeles, gaben 0,6280 Grm. Kohlensäure und 0,2200 Grm. Wasser.

II. 0,2107 Grm. von anderer Bereitung 0,4959 Grm. Kohlensäure und 0,1735 Grm. Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen:

	I.	—	II.
Kohlenstoff	65,17	—	64,73
Wasserstoff	9,22	—	9,15.

Vergleicht man wieder in diesen beiden Analysen die gefundenen Mengen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, so zeigt sich abermals jenes constante, relative Verhältniß derselben, das beim rectificirten Knoblauchöl stattfand, so dafs, wenn man hier wieder statt der gefundenen Kohlenstoffmengen die Zahl 63,33 (den Ausdruck für den procentischen Kohlenstoffgehalt des reinen Knoblauchöls) substituirt, man ebenfalls bei der proportionalen Berechnung des Wasserstoffs, so wie dort, Zahlen erhält, die von

dem wahren Ausdruck für den Wasserstoffgehalt des reinen Knoblauchöls nicht mehr differiren, als dieß bei Wasserstoffbestimmungen überall zulässig ist. Es findet nur der Unterschied statt, daß hier ein höherer, procentischer Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff nachgewiesen wurde, während die Untersuchung des rectificirten Knoblauchöls stets einen geringeren, procentischen Gehalt ergab, als  $C_6 H_3 S$ , d. i. der Formel für das reine Knoblauchöl entspricht. Das zuletzt untersuchte Oel enthielt also neben dem einfachen Sulfide nur noch das Oxyd, während im rectificirten Knoblauchöl noch außerdem ein höheres Sulfid enthalten war. Das höhere Sulfid, so wie die Sauerstoffverbindung, können nun entweder im Knoblauchöl schon ursprünglich gebildet vorhanden seyn, oder sie können erst später, während der Destillation entstehen und zwar so, daß Sauerstoff aus der Luft aufgenommen und hierdurch ein Theil des Oeles oxydirt wird, während der abgeschiedene Schwefel sich mit einem anderen Theile des einfachen Sulfids zu einer höheren Schwefelungsstufe vereinigt. Ich muß unentschieden lassen, inwiefern der eine oder andere dieser beiden Fälle, oder vielleicht beide neben einander stattfinden. Für den zweiten Fall indeß entspricht der starke durchdringende Geruch des Knoblauchöls und die erwähnte, eigenthümliche Farbenveränderung, die das rohe Oel beim Erhitzen über  $100^\circ$  erleidet.

Die Gasentwicklung und die Abscheidung jener organischen Materie beim Stehen des rectificirten Knoblauchöls über metallischem Kalium, scheint gleichfalls durch die endliche Zersetzung des Oxydes erklärt werden zu müssen.

Ich gehe nun zur Betrachtung der Verbindungen des reinen Knoblauchöls über.

In dem reinen Knoblauchöl oder dem Körper  $C_6 H_3 S$ , läßt sich der Schwefel durch sein Aequivalent an Sauerstoff oder Chlor ersetzen; ferner kann der unveränderte Körper mit Schwefelmetallen in Verbindung gebracht werden, und diese Verbin-

dungen bieten den Character von Schwefelsalzen dar, analog den entsprechenden Verbindungen des Schwefeläthyls. Der Gruppe  $C_6 H_5$  kommen mithin alle wesentlichen Merkmale eines organischen Radicals zu; ich schlage für dieses Radical den Namen Allyl = All vor; für das reine Knoblauchöl ergiebt sich alsdann der systematische Name Schwefelallyl oder Allylsulfür.

#### *Platinverbindung.*

Wenn man Knoblauchöl mit einer Lösung von Platinchlorid versetzt, so entsteht, wie oben erwähnt, ein gelber Niederschlag. Man erhält ihn von schönerem Ansehen, wenn man alkoholische Auflösungen von Platinchlorid und von Knoblauchöl anwendet. Hat man zur Auflösung sehr concentrirten Weingeist genommen, so erfolgt die Fällung erst nach geraumer Zeit, durch Verdünnung mit Wasser wird sie aber bedeutend beschleunigt, oft augenblicklich bewirkt. Setzt man aber zur concentrirten alkoholischen Lösung rasch eine allzu große Menge Wassers hinzu, so scheidet sich vorzüglich, wenn ein Ueberschuss von Knoblauchöl vorhanden ist, der Niederschlag als ein gelbbrauner, harzartiger Körper ab; in diesem Zustande ist er aber schwierig zu reinigen und zu behandeln. Man muß defshalb mit dem Zusatze von Wasser aufhören, sobald sich eine starke Trübung zeigt. Hat man keinen Ueberschuss von Knoblauchöl angewendet, so ist man dann sicher, nach einiger Zeit einen reichlichen, flockigen Niederschlag erscheinen zu sehen, der seinem Aeußern nach von Platinsalmiak nicht zu unterscheiden ist. Er wird abfiltrirt, erst mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen und bei  $100^{\circ}$  getrocknet. Dieser Niederschlag ist in Wasser fast gänzlich unlöslich, in Alkohol und Aether, nachdem er sich einmal abgeschieden hat, schwer löslich. Aus seiner alkoholischen Lösung wird er durch Verdünnen mit Wasser fast vollständig ausgefällt. Erhitzt man ihn allmähig bedeutend über  $100^{\circ}$ , so wird er zuerst mifsfarbig und endlich völlig schwarz, indem reines Schwe-

felplatin zurückbleibt in so porösem Zustande, daß es bei stärkerer Erhitzung von selbst zu verglimmen anfängt und fortglimmt, bis nichts als reines Platin übrig ist. Von rauchender Salpetersäure wird diese Verbindung rasch zersetzt, es erfolgt eine vollständige Auflösung, in welcher das Platin zum Theil als schwefelsaures Oxyd, zum Theil als Chlorid enthalten ist. Salzsäure ist ohne Einwirkung, dergleichen die Lösungen der Alkalien; eben so bewirkt Schwefelwasserstoff nicht die mindeste Veränderung. Aber Schwefelwasserstoffammoniak verwandelt den feurig gelben Niederschlag fast augenblicklich in einen licht kermesbraunen; auf diese Veränderung werde ich später zurückkommen. Die Analyse dieses Körpers gab folgende Resultate:

- I. 0,3266 Grm. desselben liefen beim Glühen 0,1590 metallisches Platin zurück.
  - II. 0,9318 Grm. von späterer Bereitung hinterließen beim Glühen 0,4510 metallisches Platin.
  - III. 1,0730 Grm. hinterließen 0,5204 Grm. metallisches Platin.
  - I. 0,7480 Grm. gaben 0,4860 Grm. Kohlensäure und 0,1927 Grm. Wasser.
  - II. 0,6330 Grm. gaben 0,1633 Grm. Wasser.
  - III. 0,7761 Grm. gaben 0,5031 Grm. Kohlensäure und 0,2018 Grm. Wasser.
  - I. 0,7830 Grm. gaben mit Actzkalk geglüht beim nachherigen Auflösen in Salpetersäure und Fällen mittelst salpetersauren Silberoxyds 0,3494 Grm. Chlorsilber und 0,0520 Grm. durch Verbrennen der Filterasche erhaltenes metallisches Silber.
  - II. 0,6365 Grm. auf dieselbe Weise behandelt, gaben 0,3273 Grm. Chlorsilber und 0,0145 metallisches Silber.
  - III. 0,8800 Grm. gaben dergleichen 0,4430 Grm. Chlorsilber und 0,0193 metallisches Silber.
- Endlich gaben 0,8200 Grm. beim Glühen mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Natron und Fällen mittelst Chlorbarium 1,0870 Grm. schwefelsauren Baryt.

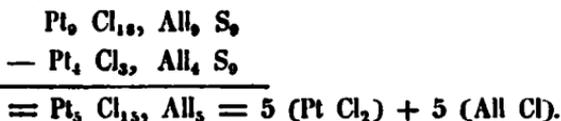
Diese Resultate entsprechen in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	berechnet	
Kohlenstoff	17,87	„	17,82	17,95	— C <sub>24</sub> 1820,28
Wasserstoff	2,86	2,87	2,89	2,47	— H <sub>20</sub> 248,59
Platin	48,68	48,40	48,50	48,64	— Pt <sub>1</sub> 4933,32
Chlor	13,18	13,43	13,04	13,09	— Cl <sub>3</sub> 1328,00
Schwefel	„	„	18,29	17,85	— S <sub>9</sub> 1810,50
				100,00	— 10141,69,

und geben die rationelle Formel:



in welcher 3 At. Platinsulfid-Schwefelallyl mit 1 Atom der entsprechenden Chlorverbindung zusammengruppirt gedacht werden. Folgendes Schema mag dazu dienen, die Möglichkeit der Entstehung dieser Verbindung zu veranschaulichen. Zieht man nämlich von den Elementen von 9 Aeq. Platinchlorid + 9 Aeq. Schwefelallyl, die mit einander in Wechselwirkung getreten sind, die Elemente von 1 Aeq. dieser Verbindung ab, so bleiben die Elemente von 5 Aeq. Platinchlorid + 5 Aeq. Allylchlorür übrig; ich werde zur leichteren Uebersicht das Radical Allyl, durch die Anfangsbuchstaben All bezeichnen:



Ich weiß nun nicht, ob das auf diese Weise gebildete Allylchlorür in freiem Zustande in der Flüssigkeit enthalten, oder ob es mit Platinchlorid zur Doppelverbindung vereinigt ist; doch spricht für die letztere Ansicht der Umstand, daß ich mehrere Male bei Anwendung von sehr concentrirten, alkoholischen Auflösungen von Platinchlorid und Schwefelallyl eine geringe Menge goldglänzender Krystallschüppchen erhielt, die jedoch bei der geringsten Verdünnung der Flüssigkeit mit Wasser, fast augenblicklich verschwanden. Sie sind bis jetzt noch nicht näher un-

tersucht. Dafs die oben aufgestellte Formel in der That als der wahre Ausdruck der Zusammensetzung dieser complicirten Verbindung anzusehen ist, geht auch noch sehr deutlich aus der eigenthümlichen Reaction von Schwefelwasserstoff-Ammoniak hervor. Damit übergossen, verwandelt sich, wie bereits erwähnt, der schöne gelbe Niederschlag in einen licht kernesbraunen. Doch ist die vollständige Einwirkung erst nach längerer Zeit beendet und mufs durch häufiges Schütteln befördert werden. Die Flüssigkeit enthält Chlorammonium aufgelöst. Der neue Niederschlag ist in Wasser, Alkohol und Aether gänzlich unlöslich. Erhitzt man ihn bis zu 100°, so nimmt man einen deutlichen Geruch nach Knoblauohls wahr, in Folge einer eigenthümlichen Zersetzung, die ich weiter unten auseinandersetzen werde. Er enthält eine reichliche Menge Schwefel, aber kein Chlor mehr. Die Analyse des so veränderten, unter der Luftpumpe getrockneten Niederschlages, gab folgende Resultate:

0,5623 Grm. desselben hinterliessen beim Glühen 0,3033 Grm. metallisches Platin.

0,4705 Grm. von anderer Bereitung gaben 0,3315 Grm. Kohlensäure und 0,1317 Grm. Wasser.

Der Schwefelgehalt wurde aus dem Verluste bestimmt.

Diese Resultate entsprechen in 100 Theilen:

			berechnet		
Kohlenstoff	19,37	—	19,29	—	C <sub>6</sub> 455,07
Wasserstoff	3,11	—	2,65	—	H <sub>2</sub> 62,40
Platin	52,09	—	52,38	—	Pt 1233,26
Schwefel	25,43	—	25,68	—	S <sub>2</sub> 603,50
	100,00	—	100,00	—	2354,23.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:



der so veränderte Niederschlag ist mithin: Platinsulfid-Schwefelallyl. 3 Aeq. Schwefelwasserstoff-Ammoniak und 1 Aeq. der ursprünglichen Verbindung treten hier in Wechselwirkung und

bilden 3 Aeq. Chlorwasserstoff-Ammoniak und 4 Aeq. dieses neuen Körpers. Wir haben nämlich:

Vor der Reaction:



Nach der Reaction:



Das Trocknen dieser Substanz muß, wie erwähnt, unter der Glocke der Luftpumpe vorgenommen werden; denn beim Erhitzen auf 100° geht ein bestimmter Antheil Schwefelallyl fort, indem eine etwas dunkler gefärbte Verbindung von weniger Schwefelallyl mit mehr Platinsulfid zurückbleibt. Wenn dieser Punkt der Zersetzung erreicht ist, bleibt das Gewicht der Substanz constant, selbst wenn nun die Temperatur im Oelbade bis über 140° gesteigert wird. Zwischen 150° und 160° beginnt eine neue Gewichtsabnahme, die jedoch gleichfalls ihre bestimmten Gränzen hat und eine Verbindung zurückläßt, die noch weniger Schwefelallyl enthält und noch etwas dunkler gefärbt ist als die vorige.

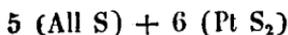
0,2460 Grm. völlig trockener Verbindung, verloren an Gewicht bei 100° 0,0120 Grm., bei weiterem Erhitzen im Oelbade bis zur Temperatur von 160° 0,0235 Grm., also fast genau das Doppelte.

Dieser Verlust entspricht in 100 Theilen:

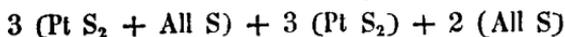
	berechnet
Bei 100° C 4,88 —	5,09
„ 160° „ 9,55 —	10,16.

Diese Berechnung ergibt den Verlust von 1 Aeq. Schwefelallyl auf 6 Aeq. Platinsulfid-Schwefelallyl für die Temperatur von 100°; ferner den Verlust von 1 Aeq. Schwefelallyl auf 3 Aequivalente der ursprünglichen Verbindung für die Temperatur von 160°. Es bleibt mithin bei 100° eine Verbindung von 5 Aeq.

Schwefelallyl mit 6 Aequivalenten Platinsulfid zurück; diese verliert bei 160° abermals ein Aequivalent Schwefelallyl und hinterläßt die Verbindung von 2 Aequivalenten Schwefelallyl mit 3 Aequivalenten Platinsulfid. Man könnte vielleicht



richtiger betrachten als eine Verbindung von:



d. i. 3 Atomen der ursprünglichen neutralen Verbindung und 1 Atom derjenigen, die bei 160° zurückbleibt. Es scheint sich wenigstens eine leichtere Erklärung des Stehenbleibens der Zersetzung auf diesem Punkte, bei der Temperatur von 100° darzubieten, wenn man die dadurch entstandene Verbindung als eine Art intermediärer Verbindungsstufe betrachtet. Ich konnte aus Mangel an Material keine Analyse von so veränderter Verbindung vornehmen; doch läßt wohl der erwähnte mit vieler Sorgfalt angestellte Versuch keine anderweitige Deutung zu.

#### *Quecksilberchloridverbindung.*

Vermischt man concentrirte alkoholische Lösungen von Knoblauchöl und Sublimat, so entsteht augenblicklich ein reichlicher weißer Niederschlag, der sich bei längerem Stehen und besonders bei Verdünnung mit Wasser allmähig noch vermehrt. Dieser weißer Niederschlag ist ein Gemenge von zwei verschiedenen Verbindungen; kocht man ihn mit größeren Mengen starken Weingeistes längere Zeit hindurch, so löst derselbe die Eine davon auf, während die Andere ungelöst zurückbleibt. Die Menge des unlöslichen Antheils ist bei weitem überwiegend. Die in Weingeist gelöste Substanz wird durch Verdünnen desselben mit sehr viel Wasser nach längerem Stehen fast vollständig herausgefällt. Nach dem Waschen und Trocknen stellt sie ein ziemlich schweres, vollkommen weißes Pulver dar, das im directen Sonnenlichte an der Oberfläche geschwärzt wird. In Alkohol und Aether ist diese Verbindung ziemlich schwer löslich, in Wasser

ganz unlöslich. In höherer Temperatur schwärzt sie sich unter Entwicklung lauchartig stinkender Dämpfe und dem Geruche nach schwefeliger Säure. In einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, gibt sie ein Sublimat von Quecksilberchlorür und metallischem Quecksilber. Die Analyse dieser Substanz, bei welcher ich die so zweckmäßigen Methoden in Anwendung brachte, die Bunsen in seiner Abhandlung über die Kakodylreihe anempfiehlt, gab folgende Resultate:

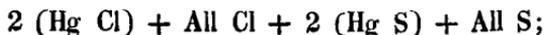
- I. 0,7558 Grm. Substanz gaben 0,2958 Grm. Kohlensäure, 0,1050 Grm. Wasser u. 0,4824 Grm. metallisches Quecksilber.  
 II. 0,9157 Grm. Substanz gaben 0,3563 Grm. Kohlensäure 0,1313 Grm. Wasser u. 0,5850 Grm. metallisches Quecksilber.  
 III. 1,0286 Grm. von späterer Bereitung gaben 0,4259 Grm. Kohlensäure und 0,1414 Grm. Wasser.  
 0,7350 Grm. von derselben Bereitung gaben beim Glühen mit Aetzkalk und chloresurem Kali 0,4653 Grm. metallisches Quecksilber.  
 0,5996 Grm. von derselben Bereitung gaben mit Aetzkalk geglüht beim Auflösen in Salpetersäure und Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd 0,3558 Grm. Chlorsilber und 0,0324 durch Verbrennen der Filterasche erhaltenes metallisches Silber.

Der Schwefel wurde aus dem Verluste bestimmt.

Die angeführten Resultate entsprechen in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	berechnet	
Kohlenstoff	10,76	— 10,70	— 11,26	— 11,33	— C <sub>12</sub> 910,14
Wasserstoff	1,54	— 1,59	— 1,70	— 1,55	— H <sub>10</sub> 124,80
Quecksilber	63,83	— 63,88	— 63,31	— 63,06	— Hg <sub>4</sub> 5063,20
Chlor	„	— „	— 16,41	— 16,54	— Cl <sub>3</sub> 1328,00
Schwefel	„	— „	— 7,32	— 7,52	— S <sub>3</sub> 603,50
				100,00	— 100,00 — 8029,64

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:

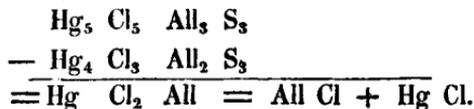


die Combination des Schwefelsalzes mit dem entsprechenden Doppelchloride ist hier so wenig zu verkennen, wie bei der analogen Platinchloridverbindung. Es wäre noch eine andere Deutung der Zusammensetzung dieses Körpers möglich. Man könnte ihn nämlich betrachten als:



Die Vergleichung dieser beiden Formeln zeigt, daß die Anzahl der Atome der einzelnen Bestandtheile in beiden dieselbe ist. Der wesentliche Unterschied beider würde darin bestehen, daß in der ersten Schwefelallyl und Allylchlorür die elektropositiven, Quecksilbersulfid und Quecksilberchlorid die electronegativen Elemente ausmachen würden, während der umgekehrte Fall in der zweiten Formel statt fände, wo ein hypothetisches höheres Sulfid und Chlorid des Allyls dem basischen Quecksilberchlorür und Quecksilbersulfür gegenüber stände. Allein abgesehen davon, daß die erste Formel in besserem Einklange mit der Formel der Platinchloridverbindung steht, so stellt sie sich auch durch die Reaction mittelst Aetzkali als die einzig richtige heraus. Uebergießt man nämlich diese Quecksilberverbindung mit einer mäßig concentrirten Auflösung von Aetzkali, so wird die weißse Farbe augenblicklich von ausgeschiedenem Quecksilberoxyd in eine schön hellgelbe verwandelt, zum sicheren Beweis, daß das Quecksilber als Quecksilberchlorid und nicht als Chlorür darin enthalten ist. Die angeführte Reaction ist aber auch noch in anderer Hinsicht interessant. Nimmt man nämlich durch verdünnte Salpetersäure das ausgeschiedene Oxyd aus dem Niederschlage fort, so bleibt ein vollkommen weißer Körper zurück, der höchst wahrscheinlich nichts Anderes ist, als das durch diesen Proceß isoirte Schwefelsalz  $2 (\text{Hg S}) + \text{Al S}_2$ . Ich habe noch nicht Gelegenheit gehabt, meine drefsällige Vermuthung durch die Analyse zu prüfen. Die Entstehung des untersuchten Doppelsulfchlorürs mit Quecksilber läßt sich analog der Entstehung des ähnlichen Platinniederschlages deduciren. Zieht man nämlich von den Ele-

menten von 5 Atomen Quecksilberchlorid und 3 Atomen Schwefelallyl, die man sich als mit einander in Wechselwirkung getreten denken muß, die Elemente von einem Aequivalent dieses Niederschlages ab, so bleiben als Rest die Elemente von einem Atom Quecksilberchlorid und einem Atom Allylchlorür:



Eine weitere Untersuchung muß lehren, in welcher Art vielleicht dieser Rest bei der Bildung des in Weingeist unlöslichen Gemengtheils des ursprünglichen Niederschlags theilhaftig ist. Vorläufig kann ich in Betreff dieser andern Verbindung nur Ergebnisse qualitativer Versuche mittheilen. Aus diesen geht hervor, daß derselbe gleichfalls Kohlenstoff und Wasserstoff in Form von Allyl, dann Quecksilber, Chlor und Schwefel enthält. Analysen des ursprünglichen Niederschlags, zu einer Zeit ausgeführt wo ich noch nicht wissen konnte, daß derselbe ein Gemenge von zwei verschiedenen Verbindungen sey, beweisen überdies, daß der unlösliche Theil weit mehr Quecksilber und weit weniger Allyl enthält, als die in Weingeist lösliche Verbindung.

#### *Palladiumverbindung.*

Wenn man eine alkoholische Auflösung von salpetersaurem Palladiumoxydul mit einer alkoholischen Auflösung von Knoblauchöl zusammenbringt, so entsteht augenblicklich ein schön kermesbrauner Niederschlag. Man darf jedoch, um diesen Niederschlag nicht mit reducirtem Palladium verunreinigt zu erhalten, keine alkoholischen Auflösungen anwenden, weil eine Auflösung von salpetersaurem Palladiumoxydul in Weingeist schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch reducirt wird. Alles Palladium beinahe ist schon nach kurzer Zeit als schwarzes Pulver gefällt und die Auflösung fast vollständig entfärbt. Man setzt vielmehr, um diesen Niederschlag rein zu erhalten, geringere

Mengen von gereinigtem Knoblauchöl allmählig zu einem Ueberschusse einer wässrigen Auflösung von salpetersaurem Palladiumoxydul hinzu. Man bekommt so einen lockern, licht kernesbraunen Niederschlag, der seinem äußern Ansehen nach von Platinsulfid-Schwefelallyl kaum zu unterscheiden ist. Bei verschiedenen Bereitungen erhält man ihn je nach der Concentration der Flüssigkeit von etwas verschiedenen Nüancen. Gewaschen und getrocknet bildet er ein geruch- und geschmackloses Pulver, das in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Beim Erwärmen auf 100° und darüber riecht es mehr oder minder stark nach Knoblauchöl. Bei stärkerem Erhitzen verglimmt es unter Verbreitung eines intensiven Geruches nach schwefliger Säure, mit Zurücklassung von reinem metallischem Palladium. Rauchende Salpetersäure bewirkt eine rasche Oxydation; in der salpetersauren Flüssigkeit bringt Chlorbarium eine starke Fällung von schwefelsaurem Baryt hervor. Die Analyse des bei 100° getrockneten Niederschlages gab folgende Resultate:

I. 0,8260 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,4095 metallisches Palladium.

II. 0,2512 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,1242 metallisches Palladium.

Ferner gaben 0,4185 Grm. 0,3385 Grm. Kohlensäure und 0,1195 Grm. Wasser.

Der Schwefelgehalt wurde aus dem Verluste bestimmt.

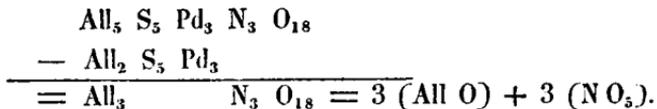
Diese Zahlen entsprechen in 100 Theilen:

	I.	II.	berechnet	
Kohlenstoff	22,24	—	22,54	C <sub>12</sub> 910,140
Wasserstoff	3,17	—	3,10	H <sub>10</sub> 124,800
Palladium	49,58	49,44	49,46	Pd <sub>3</sub> 1997,697
Schwefel	25,01	—	24,90	S <sub>5</sub> 1005,800
	100,00		100,00	4038,463

Diese Resultate führen zur Formel:



Man kann sich die Art der Entstehung dieser Verbindung durch nachstehendes Schema versinnlichen. Zieht man von den Elementen von 5 Atomen Schwefelallyl und 3 Atomen salpetersaurem Palladiumoxydul, die man sich, als mit einander in Wechselwirkung getreten, vorstelle, die Elemente von 1 Atom der neu entstandenen Verbindung ab, so bleiben die Elemente von 3 Atomen Salpetersäure und 3 Atomen Allyloxyd übrig:



Es entsteht hier die Frage, in welcher Form das nothwendiger Weise entstandene Allyloxyd in der Flüssigkeit enthalten seyn kann. So wenig nun alkoholische Auflösungen von Knoblauchöl und salpetersaurem Palladiumoxydul tauglich sind, um den Niederschlag des Schwefelsalzes von gewünschter Reinheit zu erhalten, so sehr ist doch ihre Anwendung geeignet, in Betreff dieser Frage einiges Licht zu verschaffen. Theilt man nämlich eine concentrirte weingeistige Lösung von salpetersaurem Palladiumoxydul in zwei gleiche Portionen ab, deren eine man mit Knoblauchöl versetzt, jedoch mit der Vorsicht, dafs salpetersaures Palladiumoxydul in Ueberschufs vorhanden bleibt, während man die andere für sich hinstellt, so bemerkt man nach einiger Zeit, dafs die letztere fast vollkommen entfärbt ist, während die erstere selbst nach dem längsten Stehen eine tief rubinroth gefärbte klare Auflösung darstellt. Nun ist, wie ich oben angeführt, die Verbindung  $2 (\text{All S}) + 3 (\text{Pd S})$  in Wasser, Alkohol und Aether gänzlich unlöslich, kann also die intensive Färbung der Flüssigkeit unmöglich bedingen und es bleibt kaum eine andere Erklärung dieser Erscheinung übrig, als die Annahme, dafs das in der Flüssigkeit enthaltene Allyloxyd mit dem überschüssigen salpetersaurem Palladiumoxydul eine auflöslliche Doppelverbindung eingehe, die durch Alkohol nicht zersetzt wird. Ich habe noch keine analytischen Belege für das Bestehen dieser

Verbindung, sie gewinnt aber einige Wahrscheinlichkeit durch die Existenz der analogen Silberverbindung, deren Bildung unter entsprechenden Verhältnissen erfolgt. —

### *Silberverbindung.*

Versetzt man einen Ueberschuss einer concentrirten alkoholischen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit rectificirtem Knoblauchöl, so beginnt nach kurzer Zeit die Fällung eines schwarzen Niederschlags von Schwefelsilber. Dieser Niederschlag vermehrt sich allmählich beträchtlich, während zugleich die Ausscheidung eines krystallisirten Körpers in beträchtlicher Menge stattfindet, der den oberen Schichten des Niederschlags ein lichtgraues Aussehen verleiht. Die darüber stehende Flüssigkeit reagirt stark sauer. Kocht man nach ungefähr 24 Stunden, während welcher man das Gemische an einem dunkeln Ort ruhig stehen liefs, die Flüssigkeit rasch mit dem Niederschlage auf und filtrirt sie noch siedend heifs von dem unaufgelösten Schwefelsilber ab, so schiefen beim Erkalten aus der filtrirten Flüssigkeit flache, stark glänzende Prismen mit fächerartiger Gruppierung in reichlicher Menge an. Zuerst mit Weingeist und dann mit einer geringen Menge Wassers gewaschen und durch Pressen zwischen Löschpapier getrocknet, stellen sie ein weifses, glänzendes Pulver dar, das im Lichte und beim Erwärmen auf 100° ziemlich rasch geschwärzt wird, ohne jedoch eine merkliche Zersetzung zu erleiden. In Alkohol und Aether ist diese Verbindung in der Kälte schwer löslich, weit löslicher beim Erwärmen, leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen brennt sie unter leichten Explosionen rasch ab; zuletzt bleibt reines metallisches Silber zurück. Durch Salzsäure wird sie zersetzt, indem alles Silber als Chlorsilber ausgeschieden wird. Dabei nimmt die darüberstehende Flüssigkeit einen eigenthümlichen Geruch an. Schwefelwasserstoff bewirkt die Fällung von Schwefelsilber. Ammoniakflüssigkeit löst diese Verbindung in grofser Menge auf,

während sich an der Oberfläche der Flüssigkeit Tropfen eines farblosen Oeles von eigenthümlichem Geruche aussondern. Rauchende Salpetersäure zersetzt sie sehr rasch; in der verdünnten salpetersauren Flüssigkeit entsteht durch Chlorbarium kein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt; die Verbindung enthält mithin keinen Schwefel. Die Analyse gab folgende Resultate:

- I. 0,5556 Grm. Substanz gaben beim Zersetzen mittelst Salzsäure 0,3590 Grm. Chlorsilber.
- II. 0,7875 Grm. Substanz gaben bei derselben Behandlung 0,5065 Grm. Chlorsilber.
- III. 1,0495 Grm. Substanz hinterließen beim Glühen in bedecktem Tiegel 0,5165 Grm. metallisches Silber.
- I. 0,7975 Grm. Substanz gaben 0,4630 Grm. Kohlensäure und 0,1515 Grm. Wasser.
- II. 0,4720 Grm. Substanz gaben 0,2736 Grm. Kohlensäure und 0,0920 Grm. Wasser.
- III. 0,8344 Grm. Substanz gaben in einem Strom von Sauerstoffgas verbrannt 0,4923 Grm. Kohlensäure und 0,1695 Grm. Wasser.

Beim Verbrennen mit Kupferoxyd wurde in 10 Röhren ein Gasgemenge erhalten, welches im Mittel 5,947 Volumina Kohlensäure auf 1 Volum Stickstoff enthielt.

Diese Resultate entsprechen in 100 Theilen:

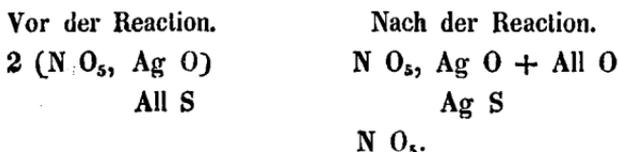
	I.	II.	III.	berechnet	
Kohlenstoff	15,96	— 15,94	— 16,22	— 16,57	— C <sub>6</sub> 455,07
Wasserstoff	2,11	— 2,16	— 2,26	— 2,27	— H <sub>5</sub> 62,40
Silber	48,67	— 48,87	— 49,21	— 49,22	— Ag 1351,61
Stickstoff	„	— „	— 6,35	— 6,45	— N 177,04
Sauerstoff	„	— „	— 25,96	— 25,49	— O <sub>7</sub> 700,00
			100,00	— 100,00	— 2746,12

Hieraus ergibt sich die Formel:



1 Aequivalent Schwefelallyl + 2 Aequivalente salpetersaures

Silberoxyd geben hierbei: 1 Aequivalent dieser Verbindung + 1 Aequivalent Schwefelsilber + 1 Aequivalent freie Salpetersäure, was durch nachstehendes Schema leicht veranschaulicht wird:



Es entsteht bei Betrachtung dieser Formel die Frage, ob das Allyloxyd in derselben als Bestandtheil der Säure oder als Bestandtheil der Basis anzusehen, ob mit andern Worten der in Rede stehende Körper als die Verbindung einer Nitrosäure mit Silberoxyd oder als Verbindung von Salpetersäure mit einer copulirten Basis zu deuten sey? Die Reaction mittelst Ammoniak stellt die zweite Ansicht als die richtige heraus, nach welcher diese Verbindung als: Salpetersaures Allyloxyd-Silberoxyd zu betrachten ist. Ammoniak löst nämlich, wie bereits oben erwähnt wurde, diese Verbindung in sehr großer Menge auf, es entsteht hierbei auf der einen Seite salpetersaures Ammoniak, während das ausgetretene Silberoxyd sich in überschüssigem Ammoniak vollständig auflöst, das ausgeschiedene Allyloxyd aber sich in Form eines vollkommen farblosen, wasserhellen Oeles von eigenthümlich widerlichem Geruche an der Oberfläche der Flüssigkeit zu einer Schichte ansammelt. Dafs dieser ölartige Körper in der That nicht anderes ist, als das dem Allylsulfür entsprechende Oxyd, geht aus folgender Thatsache unzweifelhaft hervor. Nimmt man nämlich mit einer Pipette das angesammelte Oel sorgfältig von der darunter befindlichen Flüssigkeit ab, rectificirt dasselbe, um es von Spuren anhängenden Schmutzes zu befreien, in einem kleinen Destillationsapparate und übergießt alsdann einen Tropfen dieses Destillates mit einem Ueberschufs einer alkoholischen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man augenblicklich wieder Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd-Allyloxyd in so reichlicher Menge, dafs die ganze Flüssigkeit davon erfüllt

wird. Diese Reaction findet hier statt, ohne dafs sich leicht begreiflicher Weise, eine Spur von Schwefelsilber bilden könnte.

Es ist wohl hier der geeignete Punkt, jenen directen Beweis für die Präexistenz des Allyloxyds in dem rohen Knoblauchöl nachzuholen, auf den ich im Anfange dieser Abhandlung hingewiesen habe. Nimmt man nämlich zum Behufe der Darstellung dieser Silberverbindung, sehr concentrirte Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd und Knoblauchöl, so gelingt es, besonders bei richtig getroffenem Verhältnisse beider, nicht selten, *noch ehe eine Ausscheidung von Schwefelsilber stattgefunden hat*, bereits eine bedeutende Menge der Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd-Allyloxyd erscheinen zu sehen. Diese können aber offenbar nicht von Zersetzung eines Antheiles Schwefelallyl herühren; denn ihre Ausscheidung müfste sonst von gleichzeitiger Ausscheidung einer entsprechenden Menge Schwefelsilber begleitet seyn. Ihre Bildung kann einzig und allein nur durch die Gegenwart von Allyloxyd herbeigeführt worden seyn.

Es bleibt nun nur noch übrig, nachdem ich die Natur des Schwefelallyls auseinandergesetzt habe, noch einige andere Reactionen und darunter auch jene kurz zu berühren, welche zu einem mehr oder minder negativen Resultate geführt haben. Die Reaction von Schwefelwasserstoffammoniak auf das Doppelsulfochlorür mit Platin, wobei sich der Niederschlag von Platinsulfid-Schwefelallyl bildet und trotz des vorhandenen Ueberschusses von Schwefelammonium unzersetzt erhält, schien anzudeuten, dafs dieser Niederschlag auch durch Vermischen einer Auflösung von Platinsulfid-Schwefelammonium mit Schwefelallyl erhalten werden könnte; diefs ist jedoch nicht der Fall und eine Auflösung von Platinsulfid-Schwefelammonium kann eben so wenig durch Schwefelallyl, wie der Niederschlag von Platinsulfid-Schwefelallyl durch Schwefelammonium zersetzt werden. Mit eben so wenig Erfolg wendete ich Auflösungen von Arsensäure und arseniger Säure in Schwefelwasserstoffammoniak an. Es könnte vielleicht

beim ersten Anblick auffallend erscheinen, dafs im Verlaufe dieser ganzen Abhandlung nur Verbindungen mit sogenannten edlen Metallen erwähnt und beschrieben wurden. Allein ich versuchte eine grofse Anzahl der gebräuchlichen Salze der übrigen Metalloxyde ohne den mindesten Erfolg. Ich konnte Schwefelallyl mit wässrigen oder alkoholischen Lösungen von essigsauerm oder salpetersauerm Bleioxyd, von essigsauerm oder schwefelsauerm Kupferoxyd die längste Zeit stehen lassen, ohne dafs die geringste Einwirkung wahrzunehmen war. Offenbar beruht dieses entgegengesetzte Verhalten auf der stärkeren Verwandtschaft der Oxyde dieser Metalle zum Sauerstoff, gegenüber der leichten Reducirbarkeit der Oxyde von edlen Metallen. So giebt denn auch eine Auflösung von Goldchlorid mit Schwefelallyl einen schön gelben Niederschlag, der dem Platinchloridniederschlage ziemlich ähnlich ist. Dieser Niederschlag backt jedoch bald harzartig zusammen und bedeckt sich an der Oberfläche mit einem glänzenden Häutchen von reducirtem Golde. Einen ganz ähnlichen feuriggelben Niederschlag giebt auch Palladiumchlorür. Ich halte ihn gleichfalls für eine den beschriebenen ähnlichen Combination des Schwefelsalzes mit dem Doppelchloride. — Versetzt man eine Auflösung von salpetersauerm Silberoxyd in Ammoniak mit einem Ueberschusse von Schwefelallyl, so kann begreiflicher Weise die Bildung der Krystalle von salpetersauerm Silberoxyd-Allyloxyd nicht statt finden, da diese Verbindung durch freies Ammoniak augenblicklich zerlegt wird. Gleichwohl geht natürlich die Wechselwirkung zwischen Silberoxyd und Schwefelallyl ungehindert vor sich; das zu erwartende Resultat derselben wäre nun die Abscheidung von Schwefelsilber auf der einen und von Allyloxyd auf der andern Seite. Diefs findet auch wirklich zum Theile statt; man nimmt sehr bald an der Stelle des ursprünglichen Knoblauchgeruches den sehr weit verschiedenen Allyloxydgeruch wahr und die völlig farblosen Tropfen dieses Körpers sammeln sich an der Oberfläche der Flüssigkeit; aber der Niederschlag, der zugleich zum

Vorschein kommt, ist nicht selten anfänglich fast völlig weiß, oder doch licht gelb, bis er allmählig, meistens in sehr kurzer Zeit, lichtbraun und durch alle Schattirungen von braun hindurch zuletzt völlig schwarz wird. Diese ganze Veränderung ist oft in Zeit einer halben Stunde beendet; öfters nimmt sie aber auch mehrere Stunden in Anspruch. Untersucht man den schwarz gewordenen Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen unter der Luftpumpe, so findet man, daß er aus reinem Schwefelsilber besteht. Nicht so der anfängliche Niederschlag; bringt man diesen, nachdem man ihn mit Alkohol sehr gut ausgewaschen und zwischen Löschpapier getrocknet hat, in eine kleine Retorte, die man im Wasserbade bis 100° erwärmt, so erhält man in der Vorlage Tröpfchen von Schwefelallyl, als solches erkennbar durch den markirten Knoblauchgeruch und durch die Reaction mit Platinchlorid. In der Retorte bleibt, wenn nichts mehr übergeht, reines Schwefelsilber zurück. Offenbar beruhen diese Erscheinungen auf der Existenz einer sehr losen Verbindung, die das Schwefelallyl mit dem Schwefelsilber eingeht, die durch Erwärmen bis 100°, aber auch schon durch bloßes Stehen in gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit zersetzt wird, so daß sie in freies Schwefelallyl auf der einen Seite, und freies Schwefelsilber auf der andern Seite zerfällt. — Diefs sind im Wesentlichen die Resultate meiner Untersuchung des Knoblauchöls, soweit sie sich bisher erstreckt hat. Die Vervollständigung der Versuche über das Schwefelallyl selbst und die Versuche über das ihm entsprechende Oxyd und Chlorür werden den Gegenstand meiner nächsten Arbeit bilden. Ich füge zum Schlusse eine tabellarische Uebersicht jener Verbindungen bei, die die bisherige Untersuchung ergeben hat.

$C_6 H_5 S = All S =$  Schwefelallyl.

$All S + Pt S_2 =$  Platinsulfid-Schwefelallyl.

$5 (All S) + 6 (Pt S_2) = \frac{5}{6}$  Schwefelallyl-Schwefelplatin.

$2 (All S) + 3 (Pt S_2) = \frac{2}{3}$  Schwefelallyl-Schwefelplatin.

2 (All S) + 3 (Pd S) = Palladiumsulfür-Schwefelallyl.

x (All S) + Ag S? = Schwefelsilber-Schwefelallyl.

3 (All S + Pt S<sub>2</sub>) + (All Cl + Pt Cl<sub>2</sub>), Doppelsulfchlorür mit Platin.

All S + 2 (Hg S) + All Cl + 2 (Hg Cl), Doppelsulfchlorür mit Quecksilber.

(All O + Ag O) + N O<sub>3</sub> = salpetersaurem Silberoxyd-Allyloxyd.

---

## Ueber das Athamantin;

von G. Schnedermann und F. L. Winckler.

---

Vor einiger Zeit fand der eine von uns, dafs die Wurzel von *Athamanta Oreoselinum* L. einen eigenthümlichen, krystalisirbaren, in seinen Eigenschaften den Fetten sich anschliessenden Körper enthält, welcher beim Uebergiefsen mit concentrirter Schwefelsäure den Geruch nach Valeriansäure entwickelt \*). Dieses merkwürdige Verhalten hat uns veranlafst, diesen Körper gemeinschaftlich einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, die grofsentheils in dem Laboratorium zu Göttingen vorgenommen wurde und deren Resultate wir in dem Nachfolgenden mittheilen. Es hat sich gezeigt, dafs sich dieser Körper in der That analog den Fetten verhält, dafs er nämlich durch Einwirkung verschiedener Agentien, namentlich auch der Alkalien, in Valeriansäure und eine andere Substanz zerlegt wird, die die Stelle des Glycerins in den gewöhnlichen Fetten zu vertreten scheint.

---

\*) Buchner's Repert. Bd, XXVII S. 169.