Erhitzen fällt sogleich Schwefelplatin unter Entwicklung von schwefliger Säure. Aetznatron bewirkt selbst beim Kochen der Lösung keine Veränderung. Durch Schwefelwasserstoff wird das Platin weder aus neutraler, noch aus salzsaurer (kalter) Lösung daraus gefällt.

Abgesehen vom Krystallwasser ist das Platinür-Natrium-Hyposulphit ganz correspondirend dem Aurür-Natrium-Hypo-

sulphit, $\overset{\text{Au}}{\text{Na}^6} \left\{ \text{O}^8 + 8 \text{H}^2\text{O} \right\}$, zusammengesetzt, welches $(\text{S}^2\text{O})^4$

letztere bekanntlich direct aus dem Goldchlorid durch Einwirkung von unterschwefligsaurem Natron und Fällen mit Alkohol dargestellt werden kann.

Carlsruhe, Juli 1866.

Ueber die Isomerie in der Allylreihe;

von A. Oppenheim *).

Als die Allylverbindungen durch Berthelot und de Luca und durch Cahours und Hofmann entdeckt wurden, beschäftigte die Frage nach der Isomerie die Chemiker weniger wie jetzt, und man hat seitdem oft die Jod-, die Brom- und die Chlorverbindung des Allyls als Jod-, Brom- und Chlorpropylen bezeichnet. Es liegt jetzt Anlaß vor zu der Untersuchung, ob diese Benennungen wirklich synonyme sind, oder ob zwischen den Substitutionsproducten des Propylens und jenen ätherartigen Verbindungen des Allyls einer der Fälle von Isomerie statthat, wie deren jetzt

*) Aus den Comptes rendus (LXII, 1085) mitgetheilt.

fortwährend interessante und unvorhergesehene gefunden werden.

Von den Substitutionsproducten des Propylens ist das Chlorpropylen am Besten bekannt und am Leichtesten darzustellen, seitdem Friedel die Identität desselben mit einem der Producte der Einwirkung des Acetons auf das Phosphorsuperchlorid nachgewiesen hat. Es blieb noch übrig, ein Verfahren zur leichten Darstellung des Allylchlorürs aufzufinden, das bis jetzt nur aus dem Allylalkohol erhalten worden war, welche langwierige und kostspielige Darstellungsweise die Eigenschaften dieses Körpers bis jetzt nicht untersuchen liess.

Ich habe ein solches Verfahren gefunden, davon ausgehend, dass die Aether Salze sind, und Berthollet's Gesetz auf die Zersetzung der Aether durch die Metallsalze in seiner ganzen Allgemeinheit anwendend.

Wird oxalsaures Allyl mit einer alkoholischen Lösung von Chlorcalcium gemischt in einem geschlossenen Gefässe auf 100° erhitzt, so bildet sich ein reichlicher Niederschlag von oxalsaurem Calcium. Man braucht nur Wasser zuzusetzen und im Wasserbade zu destilliren, um, mit dem zuerst Uebergehenden, das bei dieser Operation gebildete Allylchlorür zu erhalten.

Aber ein noch einfacheres Verfahren zur Darstellung dieses Aethers gründet sich auf die grosse Verwandtschaft des Quecksilbers zum Jod. Mischt man Allyljodür mit einem gleichen Volum gewöhnlichen Alkohols und mit einem geringen Ueberschuss von Quecksilberchlorid, so beobachtet man eine sehr starke Wärmeentwicklung und die Umwandlung des Quecksilbersalzes zu rothem Jodid. Man lässt erkalten, unter Verdichtung der Dämpfe mittelst eines Liebig'schen Kühlapparates, und destillirt; durch Zusatz von Wasser zu dem, gut erkalteten, Destillat scheidet man von dem Al-

kohol eine aufschwimmende Flüssigkeit, die bei der Destillation zwischen 40 und 75° übergeht. Die ersten Portionen sind theilweise löslich in Wasser; ihr Geruch und ihre Analyse zeigen, daß sie gewöhnlichen Aether enthalten. Die letzten Portionen geben bei der Analyse Zahlen, welche sich der Zusammensetzung des Allyläthyläthers nähern. Der größte, zwischen 43 und 50° übergehende Theil ist fast reines Allylchlorür. — Die eben beschriebene Operation läßt also die folgenden Reactionen stattfinden :

Es gelingt leicht, durch fractionirte Destillation reines Allylchlorür abzuscheiden, welches zwischen 44 und 45° siedet. Sein spec. Gewicht bei 0° ist = 0,9340.

Der Siedepunkt des Allylchlorürs liegt um 19° höher als der des Chlorpropylen $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$; das letztere, nach Friedel's Verfahren erhalten, welcher bei dieser Gelegenheit seine Untersuchungen bestätigt hat, siedet bei 25,5°; sein specifisches Gewicht wurde sehr nahe eben so groß wie das des Allylchlorürs, nämlich 0,9307 gefunden.

Diese beiden Körper sind also isomer. Diefs ergibt sich auch aus ihren Reactionen. Das Chlorpropylen wandelt sich bei Behandlung mit Natriumäthylat bei 120° bekanntlich vollständig zu Allylen um. Das Allylchlorür hingegen wirkt auf alkoholische Kalilösung schon unterhalb 100° ein und bildet dabei (wie diefs auch das Allyljodür thut) nur Allyläthyläther.

Der Wasserstoff ist in den Allylätherarten stärker an den Kohlenstoff gebunden als in den Propylenverbindungen. Man kann ihn davon nur durch die vollständige Zerstörung

des Allylmoleculs abscheiden. So erhält man bei dem Durchleiten von Allyljodürdampf durch eine mit Aetzkalk gefüllte und bis nicht ganz zum Dunkelrothglühen erhitzte Röhre keine Spur Allylen, sondern Aethylen, Propylen und Kohlenstoff.

Endlich vereinigen sich die Substitutionsproducte des Propylens schwierig mit anderen nicht gesättigten Verbindungen. Die mit ihnen isomeren Verbindungen aus der Allylreihe hingegen geben leicht durch directe Addition neue Verbindungen, welche ich bald kennen zu lehren gedenke.

Die Einwirkung des Quecksilberchlorids auf die Jodverbindungen der Alkoholradicale scheint allgemein stattzufinden. Ich habe in derselben Weise Amylchlorür und Aethylchlorür erhalten. Das Quecksilbercyanür gab mir bei der Behandlung mit alkoholischer Lösung von Aethyljodür, Cyanwasserstoffsäure und gewöhnlichen Aether.

Kupferperoxydhydrat;

von *C. Weltzien*.

Thénard beschreibt ein Kupferperoxyd, welches er durch Einwirkung von sehr verdünntem Wasserstoffperoxyd auf Kupferoxydhydrat bei 0°, oder durch Zusatz von Wasserstoffperoxyd zu Kupfersulphat und nachherige Fällung mittelst Kaliumhydrat erhielt *). Böttger stellte wohl dieselbe Verbindung durch Einwirkung einer Lösung von Calcium-Hypochlorit auf Kupferhydrat dar **).

*) L. Gmelin, Handbuch der Chemie, 4. Aufl., Bd. III, S. 386.

**) Mittheil. des physikal. Vereins zu Frankfurt 1866.