

ARCHIV DER PHARMACIE.

~~~~~  
27. Band, 21. Heft.  
~~~~~

A. Originalmitteilungen.

**Mitteilung aus dem pharmaceutischen Institut der
Universität zu Breslau.**

Vinylalkohol, ein ständiger Begleiter des Äthyläthers.

Von Th. Poleck und K. Thümmel.

Bei der Untersuchung der Quecksilberoxychloride, welche K. Thümmel im hiesigen pharmaceutischen Institut ausgeführt hatte,¹ versuchten wir das Quecksilbermonoxychlorid in seiner Kalium- oder Natriumbicarbonatlösung durch Schütteln mit Äther vom etwa überschüssigen Quecksilberchlorid zu befreien. Dies gelang jedoch nicht, da nach 10 bis 12 Minuten die klare Flüssigkeit sich trübte und dann weiterhin einen weissen, amorphen Niederschlag absetzte. Durch erneutes Schütteln mit erneuten Mengen Äther konnte schliesslich die ganze Menge des Quecksilbers bis auf gelöste 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 Äthyläther diese eigentümliche Reaktion mit dem in der Kaliumbicarbonatlösung gelösten Quecksilberoxychlorid zeigte, sondern dass Äther aus den verschiedensten Bezugsquellen, selbst auch jener aus reinem Äthylalkohol und reiner Schwefelsäure im Laboratorium des Instituts wiederholt dargestellte Äther dasselbe auffallende Verhalten besaß.

Wir haben dieses Verhalten des Äthers weiter studiert und versucht, den diese Reaktion veranlassenden Körper aus dem Äther zu isolieren und seine chemische Natur festzustellen. Wir haben uns bereits auf der Naturforscherversammlung zu Berlin in der Sektion

¹ Archiv d. Pharm. 1885, p. 918.

für Pharmacie¹ 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 Äthers abzuscheiden und seine chemische Natur festzustellen.

Diese Reaktion des Äthers ist früher noch nicht beobachtet worden, doch liegen seit dem Jahre 1885 eine ganze Reihe von Beobachtungen über Verunreinigungen des Äthyläthers vor, von denen eine Anzahl auf Eigenschaften sich beziehen, die auch von uns in allen Fällen beobachtet wurden, in welchen der in Rede stehende weiße Niederschlag aus dem Äther erhalten werden konnte.

Warden² beobachtete, daß Äther aus Jodkalium Jod ausschied, was nach ihm von einem Gehalt von Aldehyd herrühre. Diese Beobachtung verwertet die englische Pharmakopöe zur Prüfung des Äthers. Beim Schütteln desselben mit dem vierten Teil seines Gewichts einer Jodkaliumlösung und etwas Stärkekleister darf keine Blaufärbung eintreten. Dunstan und Dumont³ bestreiten jedoch, daß ein Aldehydgehalt die Ursache dieser Jodabscheidung sein könne, weil der Aldehyd diese Eigenschaft nicht besitze, was durch alle späteren Beobachtungen lediglich bestätigt wird. Dagegen führen sie diese Jodausscheidung auf einen Gehalt des Äthers an Wasserstoffsuperoxyd zurück.

Boerrigter⁴, und schon früher Räppers, hatte bereits im Jahre 1885 dieselbe Ansicht ausgesprochen und gleichzeitig die Beobachtung von Warden bestätigt, daß ein solcher Wasserstoffsuperoxyd enthaltender Äther durch Kalilauge gelb gefärbt werde. Auf diese Weise könne Aldehyd neben Wasserstoffsuperoxyd vorhanden sein. Durch festes Kaliumhydroxyd könne der Äther von beiden Substanzen am besten befreit werden, eine Ansicht und Methode, welche Vulpus und B. Fischer⁴ auf der Naturforscherversammlung in Wiesbaden ebenfalls vertraten.

Die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd wird vorwiegend auf den Einfluß von Licht und Luft auf den Äther zurückgeführt. Es ist nicht ohne Interesse, wenn Dr. Paul⁵ beobachtete, daß gerade die teuersten

¹ Pharm. Centralh. 1886, p. 508.

² Pharm. Journ. and Transact. 1885, p. 521.

³ Pharm. Journ. and Transact. 1887, p. 841.

⁴ Archiv d. Pharm. 1885, p. 532.

⁵ Pharm. Zeit. 1887, p. 236.

und am sorgfältigsten rektifizierten Äthersorten am meisten gegen Jodkalium reagierten.

Die private deutsche Pharmakopöe-Kommission¹ verlangt daher, daß Äther vor Licht geschützt aufbewahrt werde, weil er sonst Jod aus Jodkalium ausscheide und Kalilauge gelb färbte.

Schär² bespricht in einer ausführlichen Arbeit diese Verhältnisse und berichtet, daß Äther, der zur Extraktion von Koprah (Prefsrückstände der Palmkerne) benutzt worden war, beim Abdunsten in einer Platinschale heftig explodierte. Schär behauptet, gestützt auf die Angaben von Babo und Schönbein, daß diese Explosion einem Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd zugeschrieben werden müsse und begründet seine Ansicht durch die Reaktionen des betreffenden Äthers. Dieser gab die intensive blaue Chromsäurereaktion, er entfärbte Kaliumpermanganat unter Sauerstoffentwicklung, er färbte Guajak tinktur nach Zusatz von Malzauszug, Ferrosulfat blau, er färbte Kaliumhydroxyd hochgelb. Schär schätzt den Wasserstoffsuperoxydgehalt dieses Äthers auf 5 bis 10 Proz. und vermutet in demselben auch Äthylperoxyd, $(C_2H_5)_4O_3$.

Diese letztere Vermutung spricht Picard³ in einem anderen Falle aus.

B. Fischer⁴ hat schließlich das Verhalten einiger Ätherproben gegen Kaliumhydroxyd, Jodkalium, Kaliumpermanganat, Quecksilberoxydchloridlösung etc. zusammengestellt, um Kriterien für die Prüfung des Äthers zu arzeneilichen Zwecken zu gewinnen, wobei er namentlich auch das Verhalten dieser Ätherproben gegen Jodoform berücksichtigte.

Wir können die vorstehenden Beobachtungen im großen und ganzen bestätigen, müssen aber hinzufügen, daß jeder Äther, welcher Jod ausschied und Kaliumhydroxyd färbte, diese Eigenschaften nach der Behandlung mit Quecksilbermonoxydchlorid in Kaliumbicarbonatlösung verlor, daß aber dieses letztere Reagens auch bisweilen da wirksam war, wenn der betreffende Äther Jod aus Jodkalium nicht abschied.

¹ Archiv d. Pharm. 1887, p. 656.

² Archiv d. Pharm. 1887, p. 623.

³ Chem. Centralbl. 1889, p. 418.

⁴ Pharm. Zeit. 1888, p. 265.

Darstellung und Eigenschaften des weissen Quecksilberniederschlages aus dem Äther.

Die erste Beobachtung dieser Reaktion wurde, wie erwähnt, bei einem aus Süddeutschland stammenden Äther gemacht. Es stellte sich aber bald heraus, daß jeder Äther des Handels mehr oder weniger dasselbe Verhalten zeigte. Wir haben Äther der verschiedensten Bezugsquellen unter Händen gehabt, reinen, den Anforderungen der Pharmakopöe entsprechenden Rohäther, sowie wiederholt ein im eigenen Laboratorium aus den reinsten Materialien und mit der größten Sorgfalt dargestelltes Produkt, welches in den verschiedenen Zeitabschnitten seiner Darstellung zwischen 130 bis 140° und 140 bis 150° in derselben Weise wie die Handelsware auf die Quecksilberlösung reagierte. Wir können daher den betreffenden Körper nicht als eine Verunreinigung des Äthers, sondern müssen ihn als seinen ständigen Begleiter ansehen.

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 Mischung im folgenden der Kürze wegen mit Quecksilberlösung bezeichnen — mit Äther schüttelt, so fängt die Mischung nach 10 bis 20 Minuten an sich zu trüben und scheidet dann in ihrem wässerigen Teil einen weissen, amorphen Niederschlag ab, welcher nach dem Trocknen ein leichtes, schwach gelblich-weißes, wie geschlämmtes Quecksilberchlorür aussehendes Pulver darstellt. Setzt man wiederholt neue Mengen Äther zur Quecksilberlösung, so geht allmählich alles Quecksilber in den Niederschlag, es bleiben nur Spuren in Lösung, während andererseits dem Äther der betreffende Körper vollständig entzogen werden kann. Wird die Ätherschicht abgehoben und rektifiziert, so fällt das Destillat nicht mehr die Quecksilberlösung.

Die Ausbeute an diesem Niederschlage war sehr ungleich, sie schwankte zwischen 0,89 Proz. und 6,64 Proz. Wir haben, um die notwendige Menge für unsere Versuche zu gewinnen, nach und nach wohl gegen 200 kg Äther ausgeschüttelt.

Der zu den Versuchen benutzte Äther war meist neutral, er schied in den meisten Fällen Jod aus Jodkaliumlösung ab und bräunte Kalilauge, auch Sodalösung wurde nach einigen Tagen gebräunt. Nach dem Schütteln mit Quecksilberlösung hatte er diese Eigenschaft vollständig

verloren. In dem Äther, welcher Kaliumhydroxyd stark bräunte, konnte weder durch ammoniakalische Silberlösung ein Silberspiegel, noch durch trockenes Ammoniakgas Aldehydammoniak erhalten werden. Auch scheidet Aldehyd weder Jod aus Jodkalium ab, noch gibt es mit Quecksilberlösung den weissen Niederschlag, wie wir uns durch zahlreiche Versuche überzeugt haben. Dagegen gab in vielen Fällen durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung Rötung, eine Reaktion, welche, wie bekannt, den Aldehyden nicht allein angehört.

Nur einmal fand sich in einem aus der chemischen Fabrik auf Aktien in Berlin, vormals Schering, bezogenen Rohäther und in dem damit geschüttelten Wasser Aldehyd, welcher durch die Reduktion ammoniakalischer Silberlösung nachgewiesen werden konnte.¹

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

1. durch die in Rede stehende Quecksilberlösung, während Quecksilberchlorid als solches den weissen Niederschlag nicht gibt;
2. durch Behandeln mit Kalilauge oder durch festes Kaliumhydroxyd;
3. durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser;
4. durch Behandeln des Äthers mit Brom;
5. durch Destillation mit Phenylhydrazin, wobei im Rückstande sich eine feste krystallisierte Verbindung bildet. Bei 500 gr Äther genügte der Zusatz von 17 Tropfen Phenylhydrazin, um ein Destillat zu erzielen, welches sich gegen Quecksilberlösung und Kalilauge völlig indifferent verhielt.

Die Versuche und Methoden zur Isolierung dieses Körpers aus dem Äther wurden wesentlich bestimmt durch die Kenntnis der Zusammensetzung und des chemischen Verhaltens seiner Quecksilberverbindung, welche nun zunächst klargelegt werden muß.

Der nach der besprochenen Darstellungsweise erhaltene Quecksilberniederschlag war nach dem Auswaschen und Trocknen ein weisses, amorphes Pulver, welches an der Luft etwas Wasser aufnimmt, bis

¹ Wir nehmen hier Veranlassung, der Direktion der Fabrik unseren verbindlichsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung unserer Arbeit durch Fraktionierung grosser Mengen von Äther und Ausschütteln derselben mit Wasser.

100° erhitzt gelb, beim Erkalten wieder weiß wird. Im Glasrohr stärker erhitzt, bläht es sich bei 170° wie Rhodanquecksilber auf sein acht- bis zehnfaches Volumen auf zu einer grauen, lockeren Masse unter Entwicklung eines geruchlosen, mit schwach blauer Flamme brennenden Gases, wahrscheinlich Kohlenoxyd. Stärker erhitzt sublimiert metallisches Quecksilber und Quecksilberchlorür unter Zurücklassung von Kohle.

Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, löst sich der Niederschlag vor dem Trocknen besonders leicht in Salzsäure, Salpetersäure und Cyanwasserstoff, nach dem Trocknen jedoch schwer und zwar vollständig nur beim Kochen. In konzentrierter Schwefelsäure ist er selbst beim Kochen unlöslich. Der Niederschlag hält übrigens hartnäckig kleine Mengen Chlorkalium zurück, auch wenn das Auswaschen so lange fortgesetzt wurde, bis Chlor in dem Waschwasser nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

Gegen Kaliumhydroxyd verhielt sich das weiße Pulver eigentümlich. Beim Eintauchen von festem Ätzkali in mit Wasser aufgeschlämmtes weißes Pulver wird zuerst eine Gelbfärbung beobachtet, dann tritt eine graue Farbe auf und durch Abschlännen läßt sich ein schweres dunkelgrünes Pulver gewinnen, über welchem sich ein rein graues Pulver ablagert, welches bei dem Trocknen metallisches Quecksilber abscheidet.

Wird dagegen das weiße Pulver mit Kalilauge anhaltend gekocht, so bildet sich ein mehr oder weniger dunkel graugrüner Niederschlag, welcher in Kalilauge vollständig unlöslich ist, während aus dem kalischen Filtrat durch Salpetersäure ein voluminöser, weißer Niederschlag in relativ geringerer Menge gefällt wurde. Es entstehen ca. 67 Proz. des graugrünen Pulvers, welches völlig chlorfrei ist und beim Kochen mit konzentrierter Essigsäure bis auf eine geringe Menge metallischen Quecksilbers vollständig gelöst wird.

Als der eine von uns (Thümmel) ca. 0,1 g desselben in eine trockene Röhre brachte, um sein Verhalten in der Wärme zu beobachten, und dasselbe langsam im Paraffinbade erhitzte, trat bei 157° C. eine überaus heftige Explosion ein von der Stärke eines Kanonenschusses. Sämtliche Geräte wurden zertrümmert und ihre Stücke mit dem Paraffin weit umhergeschleudert. Durch Schlag explodierte die Verbindung nicht. Sie löste sich ferner vollständig in Salpetersäure und Königswasser, aber nicht in Salzsäure.

Zusammensetzung des ursprünglichen weißen Quecksilberniederschlags.

Bei der Analyse dieser Verbindung waren einige Schwierigkeiten zu überwinden. Das Quecksilber wurde stets als Sulfid bestimmt. Durch Kochen der Verbindung mit konzentrierter Salzsäure, und zwar in einem Kölbchen mit Rückflusskühler, um Verflüchtigung von Quecksilberchlorid zu vermeiden, wurde sie vollständig gelöst. Dabei entwickelte sich ein aldehydartiger Geruch. Die Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und im Filtrat das vorhandene Chlorkalium bestimmt. Zur Bestimmung des Chlors wurde das Pulver mit der sechsfachen Menge Natriumcarbonats zusammengeschmolzen und das Chlor als Chlorsilber gefällt.

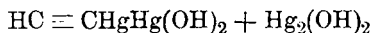
Die Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffs wurde zunächst mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom versucht, aber ohne befriedigendes Resultat. Bessere Resultate wurden erzielt bei der Verwendung von Bleichromat, obwohl auch hier das Chlor nicht vom Blei vollständig zurückgehalten wurde, sondern stets Quecksilberchlorid im vorderen Teile der Röhre, welche hier zur Aufnahme des Quecksilbers in zwei Kugeln ausgezogen war, sublimierte.

Zur Analyse wurden Präparate verschiedener Darstellung und Fällung verwandt.

I.	1,8912 g	gaben	1,7510 g HgS,
	1,7292 g	„	0,7857 g AgCl.
II.	1,0502 g	„	0,9702 g HgS und 0,0281 g KCl,
	1,0089 g	„	0,4498 g AgCl,
	2,600 g	„	0,0993 g H ₂ O und 0,3198 g CO ₂ .
III.	1,3832 g	„	1,2887 g HgS und 0,0322 g KCl,
	1,3350 g	„	0,6109 g AgCl,
	2,4381 g	„	0,1116 g H ₂ O und 0,2749 g CO ₂ .
IV.	1,1494 g	„	1,0737 g HgS und 0,0298 g KCl,
	1,5472 g	„	0,6823 g AgCl.
V.	1,0466 g	„	0,9787 g HgS und 0,0262 g KCl,
	1,5842 g	„	0,6481 g AgCl,
	3,3414 g	„	0,0724 g H ₂ O und 0,4053 g CO ₂ .

Hieraus berechnet sich als einfachster Ausdruck des Verhältnisses der Atomgewichte die Formel $\text{Hg}_4\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4$.

Die außerordentlich heftige Explosion dieser Verbindung beim Erhitzen läßt eine Acetylengruppe voraussetzen. Es würde unter solchen Umständen der Körper als eine Mischung von Quecksilberoxydul und Acetylenquecksilber von analoger Zusammensetzung wie Acetylenkupfer und -Silber anzusehen sein und dies in der Formel



seinen Ausdruck finden. Die kleinen Differenzen in der Berechnung erklären sich aus dem Umstande, daß schon beim Trocknen bei 40 bis 50° sich mehr oder weniger Quecksilber und Wasser verflüchtigt, woraus zweifellos der Quecksilberoxydulgehalt des Niederschlags sich ergibt.

Die vorstehende Formel findet ihre Bestätigung durch das Verhalten des explosiven Körpers gegen konzentrierte Essigsäure. Wie bereits erwähnt, löst er sich beim Kochen bis auf eine kleine Menge metallisches Quecksilber, ca. 1 bis 2 Proz., auf und gibt beim vorsichtigen Abdampfen, wobei sich noch kleine Mengen metallisches Quecksilber abscheiden, endlich eine syrupartige Masse, welche zu einem Krystallbrei aus mikroskopischen Nadeln erstarrt.

Die Krystalle wurden bei 50 bis 55° und dann über Schwefelsäure völlig getrocknet. Bei 100° zersetzen sie sich unter Graufärbung, beim Erhitzen schwärzen sie sich, ohne zu explodieren, Quecksilber sublimiert und Kohle bleibt zurück. Die Krystalle sind unlöslich in Alkohol, Äther und Säuren, mit Ausnahme von konzentrierter Essigsäure. Die letztere Lösung scheidet beim Verdünnen ein weißes Pulver ab, während Quecksilber noch in Lösung bleibt. Aus dieser Lösung fällt Schwefelwasserstoff kein schwarzes Quecksilbersulfid, es entsteht vielmehr zunächst ein weißer, auch gelber Niederschlag, dessen Farbe nach einigen Tagen in grünschwarz übergeht.

Bei der Analyse des in Rede stehenden Körpers wurde versucht, Kohlenstoff, Wasserstoff und Quecksilber in einer Operation zu bestimmen, und zwar durch Verbrennung mit Kupferoxyd in einem Rohr, welches an seinem vorderen Teile zu zwei kugelförmigen Erweiterungen ausgezogen war, in denen das Quecksilber sich verdichtete und als solches gewogen wurde. Die Verbrennung wurde im Sauerstoffstrom beendet und der Rückstand im Schiffchen, welches kleine Mengen von Chlornatrium enthielt, zurückgewogen.

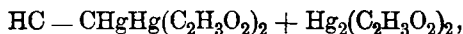
Da zwei Analysen bezüglich ihres Quecksilbergehalts keine übereinstimmenden Resultate gaben, so wurde diese Bestimmung gesondert ausgeführt durch Glühen der Substanz mit reinem Ätzkalk in einem am vorderen Ende zu einer Spitze ausgezogenen Verbrennungsrohr, an dessen hinterem geschlossenen Ende sich eine Schicht Natriumbicarbonat befand.

- I. 1,3239 g gaben 0,5059 g CO_2 und 0,1458 g H_2O ,
 II. 1,2152 „ „ 0,4493 „ CO_2 „ 0,1344 „ H_2O ,
 III. 1,3362 „ „ 0,9895 „ Hg,
 IV. 1,0191 „ „ 0,7635 „ Hg,
 V. 1,8455 „ „ 1,3748 „ Hg.

In 100 Teilen sind daher enthalten:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel.	berechnet:
C	10,42	10,09	—	—	—	10,25	11,31
H	1,22	1,22	—	—	—	1,22	1,22
Hg	—	—	74,05	74,91	74,49	74,48	75,40
O	—	—	—	—	—	14,05	12,07
						100,00	100,00

Hieraus berechnet sich nachstehende Formel des Acetylenquecksilberacetats



deren hohe Wahrscheinlichkeit durch nachstehende Versuche bewiesen wurde.

Durch Kochen mit Kalilauge schwärzte sich die essigsäure Verbindung und gab ein in Kalilauge unlösliches, grünschwartzes bis schwarzes Pulver, welches nach dem Trocknen beim weiteren Erhitzen auf das heftigste explodierte. Es war daher durch Abspaltung der Essigsäure der ursprüngliche explosive Körper wieder erhalten worden.

Beim Kochen mit Wasser zersetzte sich der Körper unter Entwicklung von Essigsäure und Quecksilberdämpfen.

Es wurden 2,1622 g der essigsäuren Verbindung in Wasser aufgeschlemmt und im Wasserdampf destilliert. Es wurde so lange Wasserdampf durchgeleitet, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte. Das Destillat bedurfte 6,25 ccm normaler Kalilauge zur Sättigung. Dies entspricht 0,375 g Essigsäure.

Nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zum Destillationsrückstand und weiterem Erhitzen wurden noch 200 ccm Destillat erhalten, dessen Essigsäure 1,4 ccm normaler Kalilauge zur Sättigung

bedurfte, entsprechend 0,084 g Essigsäure. Im ganzen waren daher 0,459 g = 21,22 Proz. Essigsäure erhalten worden. Vorstehende Formel verlangt 22,62 Proz.

Der Destillationsrückstand war ein gelblich-weißes Pulver, welches sich weder in Säuren noch in Kalilauge löste, durch letztere gelbgrün wurde. Ob die 3,88 Proz. Essigsäure, welche erst nach Zusatz der Schwefelsäure als Destillat erhalten wurden, in anderer Weise gebunden waren, als jene durch Destillation mit Wasserdämpfen erhaltene, muß dahingestellt bleiben. Zweifellos liegt hier eine Mercuroverbindung des Acetylens mit Essigsäure vor.

Zusammensetzung des in Kalilauge löslichen Anteils der weißen Quecksilberverbindung.

Wie bereits erwähnt, entsteht bei der Behandlung des Vinylquecksilberoxychlorids mit Kalilauge neben dem unlöslichen explosiven Acetylenquecksilber auch eine in Kalilauge lösliche Verbindung, welche durch Salpetersäure als ein voluminöses, amorphes Pulver gefällt wird. Diese Verbindung ist unlöslich in Salz- und Salpetersäure, in Ammoniak und Alkalicarbonaten, dagegen leicht löslich in Kalilauge. Diese alkalische Lösung wird durch Schwefelwasserstoff gelb gefärbt. Der Körper ist nicht explosiv, beim Erhitzen auf Platinblech verflüchtigt er sich unter Zurücklassung von Kohle, er enthält Chlor.

In dem sauren Filtrat ist noch eine geringe Menge Quecksilber enthalten.

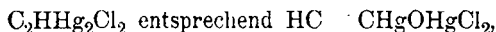
Die Analyse wurde in der bereits beschriebenen Weise ausgeführt. Das Quecksilber wurde wieder durch Erhitzen der Verbindung mit Ätzkalk im Verbrennungsrohr bestimmt, welches an seinem hinteren Ende eine Schicht Natriumbicarbonat enthielt und vorn in eine Spitze ausgezogen war, welche in Wasser tauchte. Zur Bestimmung des Chlors wurde die Substanz mit Natriumcarbonat geschmolzen und die Elementaranalyse mit Bleichromat ausgeführt.

- | | | | | | | | |
|------|----------|-------|----------|-----------------|-----|----------|-------------------|
| I. | 0,6636 g | gaben | 0,1046 g | CO ₂ | und | 0,0325 g | H ₂ O, |
| II. | 0,7107 „ | „ | 0,1006 „ | CO ₂ | „ | 0,0343 „ | H ₂ O, |
| III. | 0,6231 „ | „ | 0,3328 „ | AgCl, | | | |
| IV. | 0,5066 „ | „ | 0,2670 „ | AgCl, | | | |
| V. | 0,6405 „ | „ | 0,3372 „ | AgCl, | | | |
| VI. | 0,8238 „ | „ | 0,6394 „ | Hg, | | | |
| VII. | 0,9995 „ | „ | 0,7767 „ | Hg. | | | |

In 100 Teilen der Substanz sind daher enthalten:

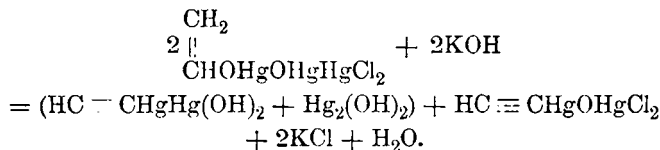
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Mittel.	berechnet:
C	4,29	3,86	—	—	—	—	—	4,07	4,68
H	0,54	0,53	—	—	—	—	—	0,53	0,20
Cl	—	—	13,22	13,04	13,03	—	—	13,09	13,87
Hg	—	—	—	—	—	77,61	77,70	77,65	78,13
O	—	—	—	—	—	—	—	4,66	3,12
								100,00	100,00

Daraus berechnet sich als einfachster Ausdruck die Formel:



ein Acetylenquecksilberoxychlorid, analog der bereits bekannten Acetylenoxyjodidquecksilberverbindung $\text{HC} \equiv \text{CHgOHgJ}$.

Nach diesen analytischen Daten würde die Zersetzung der weißen Vinylquecksilberverbindung durch Kochen mit Kalilauge in nachstehender Gleichung ausgedrückt werden können:



Wir haben nun den Beweis anzutreten, daß in der ursprünglichen weißen Vinylquecksilberverbindung in der That die Vinylgruppe vorhanden ist und daß diese dann durch Kaliumhydroxyd in die Acetylengruppe gespalten wird.

Wir stellen zunächst die Thatsache fest, daß es uns gelungen ist, durch Destillation mit Phenylhydrazin dem Äther die Verbindung zu entziehen, welche mit Quecksilbermonoxychlorid den weißen Niederschlag von Vinylquecksilberoxychlorid gibt.

Es wurden 5 kg des reaktionsfähigen Äthers mit 7 bis 9 g Phenylhydrazin der Destillation unterworfen. Das Destillat hatte damit die Eigenschaft verloren, Kaliumhydroxyd zu bräunen und mit Quecksilbermonoxychloridlösung den weißen Niederschlag zu geben. Die vereinigten Destillationsrückstände wurden zur Krystallisation beiseite gestellt. Sie erfolgte nach drei Tagen, nachdem ein kleiner Krystall aus einer Vorprobe in die dickflüssige, über Schwefelsäure stehende braunrote Masse geworfen worden war. Die so erhaltene Krystallmasse wurde in Eis gestellt, dann zwischen Filtrierpapier abgepreßt, wiederholt mit Äther befeuchtet und gepreßt. So

wurden ca. 18 g eines rötlich-gelben krystallinischen Pulvers erhalten, welches sich beim Trocknen bei 45° C. etwas dunkler färbte. Der Schmelzpunkt lag bei 78° C.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach der Methode von Dumas ausgeführt:

- I. 0,2937 g gaben 0,2137 g H₂O und 0,7733 g CO₂,
 II. 0,2816 „ „ 0,1934 „ H₂O „ 0,7252 „ CO₂,
 III. 0,2527 „ „ 46,5 ccm Stickstoff bei 22° C. und 752 mm B.,
 IV. 0,2675 „ „ 50,0 „ „ 21,5° C. und 748,5 mm B.

In 100 Teilen sind daher enthalten:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel.	berechnet:
C	71,80	71,37	—	—	71,58	71,65
H	8,08	7,63	—	—	7,85	7,46
N	—	—	20,60	21,25	20,92	20,89
					100,35	100,00

Hieraus berechnet sich ungezwungen die Formel der Verbindung als Vinylphenylhydrazid, C₆H₅HN — NHC₂H₃.

Durch sein Verhalten beim Schmelzen mit Zinkchlorid, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und gegen salpetrige Säure charakterisierte sich diese Verbindung als ein symmetrisches sekundäres Hydrazid, und in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung fiel es mit dem aus Acetaldehyd erhaltenen Äthylidenphenylhydrazid, C₆H₅HN — NCH . CH₃,¹ zusammen, wie durch eine direkte Vergleichung der Eigenschaften und des chemischen Verhaltens beider Verbindungen gefolgert werden mußte.

Da nun Acetaldehyd, wie wir bereits eingehend begründet haben, in dem betreffenden Äther nicht nachgewiesen werden konnte, bezw. nicht vorhanden war, so hat auch hier die bekannte Umsetzung der Vinylgruppe in die Äthylidengruppe im Akt der Einwirkung des Phenylhydrazins stattgefunden, oder es liegen tautomere Verbindungen vor.

Was nun die Umsetzung der Vinylgruppe der weißen Quecksilberverbindung in die Acetylengruppe anlangt, so ist dafür auch ein analoger Vorgang bekannt, dessen Kenntnis wir der gütigen mündlichen Mitteilung von A. W. Hofmann in Berlin verdanken.

Bei dem Versuch, aus dem Jodid der Ammonbase N(CH₃)₃C₂H₃I durch Behandlung mit Kaliumhydroxyd Vinylalkohol, C₂H₃OH, ab-

¹ Ladenburg, Handwörterb. d. Chemie Bd. V, p. 190.

zuscheiden, 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 Vinylquecksilberoxychlorid sich Vinylalkohol abscheiden mußte, welcher aber sofort in die Acetylenverbindung des Quecksilbers sich umsetzte.

Die explosiven Eigenschaften und die Analyse lassen keinen Zweifel, daß das eine Zersetzungsprodukt der weißen Vinylquecksilberverbindung durch Kaliumhydroxyd das bisher noch nicht bekannte explosive Acetylenquecksilber ist und das in Kalilauge lösliche Acetylenquecksilberoxychlorid dem bereits bekannten Jodderivat des Acetylenquecksilbers¹ entspricht, welches auch nicht explosiv zu sein scheint.

Durch einen direkten Versuch wurden aus 4,165 g der weißen Quecksilberverbindung erhalten 3,0156 g schwarzes explosives Pulver und 0,7619 weiße, in Kalilauge lösliche Verbindung, während in dem Filtrat von der Fällung der kalischen Lösung 0,0885 g Quecksilber und 0,3072 g Cl nachgewiesen wurden. In 100 Teilen beträgt dies

72,20	Proz.	schwarzes explosives Pulver,	
18,24	„	weiße, in Kalilauge lösliche Verbindung,	
2,11	„	Hg	} im Filtrat der durch Salpetersäure gefällten weißen Verbindung.
7,35	„	Cl	
<hr/>			
99,90.			

Chemisches Verhalten des weißen Vinylquecksilberoxychlorids.

Nachdem wir in Vorstehendem das Verhalten des durch Quecksilbermonoxychlorid aus Äther erhaltenen weißen Niederschlags gegen Kaliumhydroxyd eingehend studiert und zur Feststellung seiner Zusammensetzung und der Aufhellung seiner chemischen Struktur benutzt haben, wird letztere durch das weitere chemische Verhalten, durch die Isolierung dieses reaktionsfähigen Körpers aus dem Äther und endlich durch seine Entstehung bei der Bereitung des Äthers zu beweisen sein.

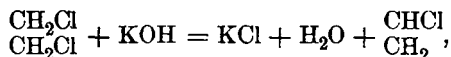
Bei der Behandlung des trockenen Vinylquecksilberoxychlorids mit rauchender Chlor- und Jodwasserstoffsäure findet, namentlich beim Erhitzen, Lösung unter Abscheidung von Kohle statt. Dagegen tritt beim

¹ Beilstein, Chemie, II. Aufl., p. 157.

Lösen in verdünnter heißer Salzsäure ein eigenartiger, an Aldehyd erinnernder Geruch auf, und bei der Destillation geht zunächst eine leicht siedende, nicht entzündliche Flüssigkeit in sehr geringer Menge über, während der größte Teil des Zersetzungsprodukts, namentlich bei vermindertem Druck, gasförmig entweicht. Sämtliche Destillate reagierten stark auf die Quecksilberlösung und gaben reichliche weiße Niederschläge.

Hier bildete sich zweifellos Vinylchlorid, C_2H_3Cl , wobei ein Teil desselben sich vielleicht polymerisierte.

Durch einen direkten Versuch wurde festgestellt, daß das durch Behandeln von Äthylenchlorid mit alkoholischer Kalilauge,

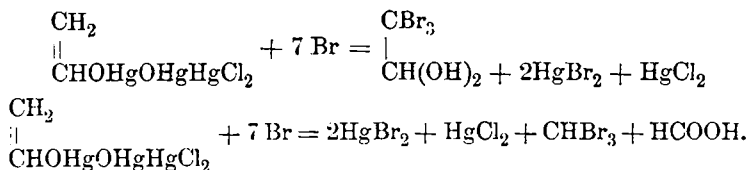


erhaltene Vinylchlorid beim Einleiten in die Quecksilberlösung nach einiger Zeit ebenfalls einen weißen Niederschlag gab, dessen Menge für eine weitere Untersuchung nicht ausreichte.

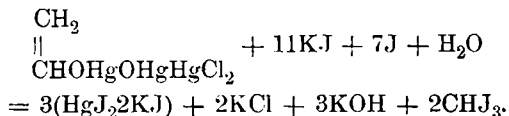
Ähnlich wie Chlorwasserstoffsäure verhielt sich verdünnte Jodwasserstoffsäure, das Destillat besaß einen eigentümlich ätherischen Geruch und gab mit der Quecksilberlösung einen weißen Niederschlag.

Phosphorpentachlorid wirkte auf die trockene Vinylquecksilberverbindung sehr heftig, fast unter Verpuffung, ein unter Abscheidung von metallischem Quecksilber und Phosphoroxychlorid. Bei dem Behandeln des Vinylquecksilbers mit Bromwasser wurde letzteres rasch entfärbt. Durch weiteren Zusatz von Brom [und dessen längerer Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur entstand Bromalhydrat, welches durch Äther ausgeschüttelt und rein erhalten wurde. Die Krystalle gaben beim Schütteln mit KOH Bromoform, $CHBr_3$, und Ameisensäure, welche im Filtrat durch Reduktion von Quecksilberchlorid und Silbernitrat nachgewiesen wurde. Durch Schwefelsäure wurden die Krystalle in Wasser und Bromal, CBr_3CHO , vom Siedepunkt 170 bis 174° zerlegt. Es lag daher zweifellos hier Bromalhydrat vor.

Wurde das Vinylquecksilberoxychlorid so lange mit Brom behandelt, bis der weiße Rückstand, $HgCl_2$ und $HgBr_2$, sich vollständig in Alkohol löste, so wurde beim Ausschütteln mit Äther kein Bromalhydrat, sondern Bromoform erhalten. Diese Einwirkung des Broms auf den weißen Quecksilberniederschlag würde sich wie nachstehend ausdrücken lassen:



Bei der Behandlung der Vinylquecksilberverbindung mit einer Auflösung von Jod in Jodkalium entstand Jodoform in nachstehender Gleichung:



5,612 g der Verbindung gaben 1,310 g $\text{CHJ}_3 = 23,3$ Proz.

Das abgeschiedene Jodoform wurde zunächst mit verdünnter Jodkaliumlösung, dann mit wenig Wasser gewaschen und schließlich in Äther gelöst und diese Lösung in einer gewogenen Schale langsam verdampft. Nach obiger Gleichung mußten 38 Proz. Jodoform erhalten werden. Da jedoch durch die Einwirkung des freien Kaliumhydroxyds auf das Vinylquecksilber ein unbestimmter Teil desselben in die Acetylenverbindung oder deren Jodderivat umgewandelt wird, so erklärt sich daraus der Verlust an Jodoform.

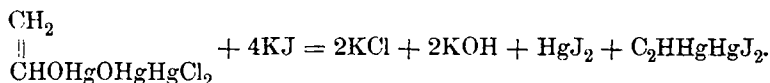
Bei der Wechselwirkung der Vinylquecksilberverbindung mit Jodkalium bildet sich Kaliumhydroxyd.

Reibt man die beiden Körper trocken zusammen, so ist die Einwirkung überaus lebhaft, das Gemisch wird nach kurzer Zeit grau durch Einwirkung des entstandenen Kaliumhydroxyds auf den weißen Körper unter Bildung seines grauen Zersetzungsproduktes. Bringt man die mit Wasser angeschlammte weiße Verbindung in eine Lösung von Jodkalium, so wird das Gemisch zuerst gelb bis graugrün, auf Zusatz von Salzsäure entsteht jedoch ein rotbraunes Pulver und ein gelber Körper. Die Flüssigkeit reagiert stark alkalisch. Ihre Alkalinität wurde mit normaler Salzsäure bestimmt.

Dieser Gehalt an Alkali war nach der Länge der Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erhitzen ein sehr verschiedener.

a.	100	Teile	der	weißen	Verbindungen	erzeugten	13,29	Proz.	KOH,
b.	100	"	"	"	"	"	6,06	"	"
c.	100	"	"	"	"	"	21.62	"	"

Der Prozess scheint sich in nachstehender Weise zu vollziehen:



Der Acetylen-Quecksilberjodidverbindung gehört die zuerst auftretende gelbe Färbung an, während das Quecksilberjodid in alkalische Lösung geht und daraus bei Zusatz von Salzsäure gefällt wird.

In Blausäure, Cyankalium, Schwefelcyankalium und Schwefelcyanammon, in letzterem unter Ammoniakentwicklung, ist das Vinyl-Quecksilberoxychlorid löslich unter den das Verhalten der Blausäure gegen Quecksilbersalze charakterisierenden Erscheinungen.

Die Verbindung wurde mit Wasser angerieben und Blausäure hineingeleitet, welche unter starker Erwärmung absorbiert wurde, wobei bis auf einen geringen schwarzen Rückstand Lösung erfolgte. Nach dem Erkalten schieden sich lange Nadeln von Quecksilbercyanid aus. Nach deren Beseitigung wurde die klare Lösung unter guter Kühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt und in einem Gefäß mit gutem Verschluss eine Stunde im Wasserbade erhitzt. Durch Verdampfen im Wasserbade wurde die Salzsäure und die noch vorhandene Blausäure verjagt, die rückständige Flüssigkeit mit Natriumcarbonat so lange gekocht, als sich noch Ammoniak entwickelte, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Es blieb nach dessen Verdampfen ein zerfließliches, gelbliches Natriumsalz zurück, welches ohne Erfolg auf einen Gehalt an Milchsäure untersucht wurde. Es konnte das charakteristische Zinklaktat nicht erhalten werden. Das Salz gab weder mit Chlorcalcium, noch mit Kupfersulfat oder Bleiacetat Niederschläge, seine Menge genügte jedoch nicht zur Feststellung seiner chemischen Natur.

Durch Cyankalium wurde das Vinylquecksilber bis auf einen geringen schwarzen Rückstand gelöst. Das Destillat der Lösung gab mit Quecksilbermonoxychloridlösung wieder reichliche weiße Niederschläge. Das gleiche Verhalten zeigten Rhodankalium und Rhodanammon. Auch hier wurde fast vollständige Lösung erzielt, welche dann beim Verdünnen mit Wasser einen reichlichen Niederschlag fallen ließ. Wurde die Lösung destilliert, so wurde auch hier in dem Destillat durch die alkalische Quecksilberlösung wieder ein starker weißer Niederschlag erhalten.

Unter solchen Umständen befand sich der gegen alkalische Quecksilberlösung reagierende Körper im Destillat. Es wurde nur festgestellt, daß das Destillat keinen Schwefel enthielt, während die weitere Untersuchung unterblieb.

Verhalten des Vinylquecksilberoxychlorids gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium.

Das Vinylquecksilber wurde mit Äther angerieben und in zwei miteinander verbundenen Flaschen, von denen die äußere Wasser enthielt, unter beständigem Umschütteln der Einwirkung eines langsamen Stromes von Schwefelwasserstoff ausgesetzt. Bei der unter ziemlicher Erwärmung stattfindenden Absorption des Gases wurden die Flaschen mit Eiswasser gekühlt. Die Verbindung wurde zunächst gelb, dann nach einiger Zeit schwarz, es entwichen gleichzeitig weisse Nebel, welche von dem Wasser der Vorlage rasch absorbiert wurden und, wie es schien, grösstenteils aus Chlorwasserstoff bestanden. Das Wasser der Vorlage färbte sich, es roch eigenartig unangenehm. Der Inhalt der Flasche mit dem gefällten Quecksilbersulfid wurde auf ein Filter gebracht und das letztere mit Äther ausgewaschen. Das Filtrat besaß einen unangenehmen, durchdringenden Geruch, welcher nicht jener des Schwefelwasserstoffs war, sondern den einen von uns lebhaft an das von Semmler¹ aus dem ätherischen Öle von Allium ursinum dargestellte Vinylsulfid erinnerte. Das Filtrat rauchte an der Luft, schwärzte darüber gehaltenes Bleipapier und gab mit ätherisch-alkoholischer Platinchloridlösung einen braunen, mit ätherischer Quecksilberchloridlösung einen anfangs eigelben, dann bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels einen weissen, nicht krystallinischen Niederschlag.

Die Analysen der beiden Niederschläge führten zu keinen konstanten und befriedigenden Resultaten.

Die Platinverbindung gab in zwei Analysen 43,86 Proz. und 40,91 Proz. Platin, was mit der von Semmler analysierten Platinverbindung des Vinylsulfids, $4C_2H_3Cl \cdot PtCl_4 \cdot (C_2H_3)_2S \cdot PtS_2$, welche 41,78 Proz. Platin verlangt, ziemlich übereinstimmt, dagegen wich die Schwefelbestimmung bedeutend von der berechneten Menge ab.

Dasselbe gilt von der Quecksilberverbindung dieses schwefelhaltigen Körpers. Auch hier führte die Analyse, durch welche übrigens auch

¹ Semmler, Annalen d. Chemie Bd. 241, p. 101.

der Chlorgehalt der beiden Niederschläge festgestellt wurde, zu keinen übereinstimmenden und brauchbaren Zahlen.

Dagegen wurde die volle Aufklärung dieses Vorgangs in nachstehender Weise gewonnen.

Der Versuch wurde in der Weise abgeändert, daß 90 g Vinylquecksilber mit Wasser angerieben und in diese Mischung Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet wurde. Die Flasche, in welcher die Zersetzung stattfand, war zunächst mit einem Chlorcalciumrohr, dann mit zwei Uförmigen in einer Kältemischung stehenden Röhren und endlich mit einer Wasser enthaltenden Waschflasche verbunden. Das Gas wurde ca. 14 Stunden hindurchgeleitet, bis es aus der letzten Flasche unabsorbiert entwich. In den beiden Uförmigen Röhren hatte sich nichts verdichtet, ebensowenig in der letzten Flasche. Dagegen besaß der Inhalt der Flasche, in welcher die Fällung stattgefunden hatte, einen eigenartigen, durchdringenden, unangenehmen Geruch. Ihr Inhalt wurde mit dem schwarzen Niederschlage in einer Kochflasche, welche mit Helm und Kühler verbunden war, im Wasserbade erhitzt. Es sublimierten in den Helm schöne weißse Krystalle. Der größte Teil wurde jedoch durch einen Dampfstrom übergetrieben und aus dem Destillat mit Äther ausgeschüttelt, nach dessen Abdunsten blendend weißse, krystallinische Blättchen von eigentümlich unangenehmem Geruch zurückblieben.

Ihr Schmelzpunkt lag bei 75 bis 76°. Sie waren sehr wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther löslich.

Es wurden zwei Schwefelbestimmungen nach der Methode von Carius mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Glasrohr bei 120° ausgeführt. Das Baryumsulfat wurde nach dem Glühen mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen.

0,2327 g Substanz gaben 0,9174 g Baryumsulfat = 54,14 Proz. Schwefel
0,4832 g „ „ 1,9041 g „ = 54,12 „ „

Die Formel $C_3H_{12}S_3$ verlangt 53,33 Proz. Schwefel.

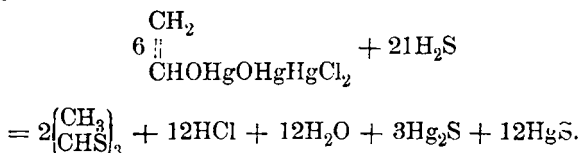
Alle Eigenschaften des in Rede stehenden Körpers stimmen vollständig mit dem von W. Markwald¹ beschriebenen γ -Trithioaldehyd überein, welcher bei 76° schmilzt, unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig ist, mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid amorphe Niederschläge und beim Erwärmen mit Kaliumhydroxyd Aldehydharz gibt.

¹ Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1886, p. 1826.

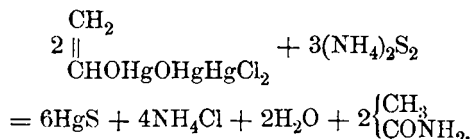
Der durchdringende, unangenehme Geruch gehört vorzugsweise der geringen Menge eines sehr leicht flüchtigen Öles an, welches besonders aufgefangen wurde, sich leicht polymerisiert und aus Bleisalzen Schwefelblei abscheidet.

Es entspricht in seinen Eigenschaften dem bei 400 siedenden monomolekularen Thioaldehyd, C_2H_4S , welchen W. Markwald in der citierten Abhandlung beschreibt. Beide Verbindungen entstehen hier in stark salzsaurer Lösung unter den für ihre Bildung günstigsten Bedingungen.

Der chemische Prozess der Entstehung des γ -Trithioaldehyds, in welchem sich die Vinylgruppe durch Aufnahme von einem Atom Wasserstoff in die Äthylidengruppe umsetzt, läßt sich durch nachstehende Gleichung ausdrücken:



Wird die Vinylquecksilber-Verbindung mit gelbem Schwefelammon übergossen, so färbt sie sich sofort schwarz unter Bildung von Schwefelquecksilber. Wird dieses Gemisch mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung verdunstet, so bleibt eine weiße krystallinische Masse von durchdringendem Geruch nach Mäuseharn und mit allen Eigenschaften des Acetamids zurück.



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

Verhalten des Vinylquecksilberoxychlorids bei der Oxydation.

Die Oxydation dieser Verbindung durch Kaliumpermanganat und Chromsäure erfolgte verhältnismäßig langsam. Neben Kohlensäure und geringen Mengen Ameisensäure war das Hauptprodukt Essigsäure, deren Identität festgestellt wurde.

Versuche, den Vinylalkohol aus dem Äther abzuscheiden.

Wenn auch die Untersuchung der weißen Niederschläge, welche in den käuflichen Handelssorten, sowie in dem mit aller Sorgfalt im eigenen Laboratorium wiederholt dargestellten Äthyläther durch alkalische Quecksilber-Monoxychloridlösungen entstehen, mit höchster Wahrscheinlichkeit das Vorhandensein einer Vinylverbindung im Äther voraussetzen ließen, so erschien es nun geboten, diese Verbindung zu isolieren und ihre chemische Natur festzustellen.

Die Versuche, sie durch fraktionierte Destillation von dem Äther zu trennen, gelangen weder im großen noch im kleinen Maßstabe. Die chemische Fabrik auf Aktien vormals Schering in Berlin hatte in dankenswerter Weise unseren Wünschen entsprochen und bei Gelegenheit der Rektifikation von 1600 kg Äther zu fünf verschiedenen Zeiten Ätherproben entnommen, welche sämtlich die Quecksilberlösung fällten. Ebensovienig gelang diese Trennung im kleinen Maßstabe mit Hilfe des Hempel'schen Destillationsapparats,¹ dessen Brauchbarkeit wir auf das wärmste empfehlen können. Es wurden hier 1000 bis 1200 g Äther, welcher mit Quecksilberlösung starke Fällung gab, aus dem Wasserbade destilliert. Die zuerst übergehenden ca. 600 g siedeten bei 34,5 bis 34,8°, also etwas unter dem Siedepunkt des Äthers, der Rest ging bei 35° über und nur bei den letzten 10 ccm stieg der Siedepunkt auf 35,3°. Obwohl das Wasser zuletzt bis zum Sieden des Kolbeninhalts erhitzt wurde, blieb noch ein Rückstand von ca. 10 ccm, welcher blaues Lackmuspapier lebhaft rötete (Essigsäure), sich etwas in Wasser löste, Jod aus Jodkalium abschied, aber nur sehr wenig auf Quecksilberlösung wirkte, während die in Fraktionen aufgefangenen Destillate nicht sauer reagierten, kein Jod aus Jodlösung abschieden, sämtlich aber starke Niederschläge mit Quecksilberlösung gaben und durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure Essigsäure lieferten, während Aldehyd vorher nicht nachgewiesen werden konnte.

Die Versuche, durch Schütteln mit Glycerin den reaktionsfähigen Körper aus dem Äther abzuscheiden, verliefen resultatlos, dagegen stellte es sich heraus, daß er in Wasser leichter löslich war wie der Äther.

¹ Kreis, *Annalen d. Chemie*, 1884, Bd. 224, p. 259.

In verschiedenen Versuchen wurden 50 bis 80 kg Äther zwei- bis dreimal mit Wasser ausgeschüttelt, letzteres vom Äther getrennt und anfangs im Dampfbade, dann unter Durchleiten von Wasserdampf destilliert, bis das Destillat nicht mehr auf Quecksilberlösung reagierte. Das aus zwei Schichten bestehende Destillat wurde getrennt, der aus Äther bestehende Teil wieder mit Wasser ausgeschüttelt und diese Ausschüttelung mit dem wässerigen Anteil des ersten Destillats einer erneuten Destillation unterworfen. Nach acht bis zehn derartigen Destillationen, zuletzt aus dem Hempel'schen Apparat, wurden zwei auf Quecksilberlösung lebhaft reagierende Flüssigkeiten erhalten, von denen die eine bei 30 bis 31°, die andere bei 37 bis 38° siedete. Bei diesen wiederholten Destillationen wurde die Beobachtung gemacht, einmal daß der auf die Quecksilberlösung reagierende Körper immer schwerer flüchtig wurde, sich polymerisierte, und andererseits, daß die Ausbeute an den vorstehend genannten Destillaten 75 bis 90 Proz., in einzelnen Fällen noch weniger betrug, als sie der Rechnung nach betragen mußte, der gesuchte Körper sich demnach beim Erhitzen leicht zersetzte.

Die gelblich gefärbten Destillationsrückstände besaßen den Geruch nach Aldehydharz, sie lieferten meistens mit Quecksilberlösung und bei nachheriger Behandlung mit Kali explosive Niederschläge.

Beide Destillate vom Siedepunkt 30 bis 31° und 37 bis 38° gaben mit Quecksilberlösung die bekannten weißen Niederschläge und die heftig explodierenden Zersetzungsprodukte von graugrüner bzw. rein grauer Farbe. Das niedriger siedende Destillat besaß einen scharfen, ätherartigen Geruch, der nach einiger Zeit schwächer wird und beim Aufbewahren in den Geruch nach Essigsäure übergeht, die höher 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 Lackmuspapier schon beim Abdunsten der niedriger siedenden stark gerötet, und diese rasche Oxydation setzt sich beim Aufbewahren derart fort, daß schließlich nur der stechende Geruch der Essigsäure vorhanden ist. Nur die letztere Flüssigkeit wird durch Kaliumpermanganat zu Essigsäure oxydiert, deren Identität durch die Kakodylreaktion festgestellt wurde, während die höher siedende bei dieser Einwirkung unverändert blieb. Damit im engen Zusammenhang scheint auch das Verhalten der leicht siedenden Flüssigkeit zu Jodkalium zu stehen. Diese schied aus Jodkaliumlösung sofort Jod nicht aus, diese

Abscheidung erfolgte erst dann, wenn die saure Reaktion bereits 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 Wasserstoffsuperoxyd bildet, welches dann erst die Jodausscheidung bedingt.

Ammoniakalische Silberlösung wird durch keines der beiden Destillate verändert, dagegen wird alkalische Kupferlösung durch die niedriger siedende Flüssigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen zu Kupferoxydul reduziert.

Kalilauge bräunt beide Destillate unter Abscheidung von Harzklümpchen und dem Geruch nach Aldehydharz und ein gleichzeitiger Zusatz von Jodjodkalium scheidet dann nur aus der niedriger siedenden Flüssigkeit Jodoform ab.

Das spez. Gewicht der niedriger siedenden Flüssigkeit betrug bei 20° 0,719, jenes der höher siedenden 0,721.

Zahlreiche Dampfdichtebestimmungen und Analysen der beiden Destillate gaben keine entscheidenden Resultate, weil es trotz wiederholter zahlreicher Versuche nicht gelang, sie vollständig vom Äther zu trennen, bzw. rein zu erhalten, sie gestatteten aber mit großer Wahrscheinlichkeit den Schluß auf Polymerie der beiden Flüssigkeiten oder daß der in Rede stehende Körper entweder die Formel C_4H_8O oder C_4H_6O besitzen, also vielleicht Vinyläthyläther oder Vinyläther sein könnte. Bei der Verbrennung des leicht siedenden Körpers im Sauerstoffstrom traten wiederholt Explosionen auf.

Das Verhalten der beiden Flüssigkeiten ist völlig analog der Polymerisation und Condensation der Aldehyde, es läßt daher mit Sicherheit auf das Vorhandensein ungesättigter Molekel oder solcher mit doppelter Bindung der Kohlenstoffatome schließen.

Es lag nun nichts näher als der Versuch, das Verhalten des Vinyläthyl- und des Vinyläthers mit den in Frage stehenden Flüssigkeiten zu vergleichen.

Der von Wislicenus¹ zuerst dargestellte Vinyläthyläther wurde nach dessen Methode gewonnen, indem ein Volumen Dichloräther, $CH_2ClCHClOC_2H_5$, mit 2 Vol. absoluten Alkohols 12 Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann durch 2 Vol. Wasser das entstandene $CH_2ClCH(OC_2H_5)_2$, Monochloracetal, abgeschieden und durch Rektifi-

¹ Annalen d. Chemie 192, p. 106.

kation gereinigt wurde. Dieses wurde dann in einer im Ölbade auf 130° bis 140° erhitzten Retorte, deren nach oben gerichteter Hals mit einem durch Eis gekühlten Kühlrohr und Vorlage verbunden war, mit metallischem Natrium behandelt. Durch fraktionierte Destillation der in der Vorlage verdichteten Flüssigkeit wurde der Vinyläthyläther als eine farblose, bei 34,5° bis 35,5° siedende Flüssigkeit von eigentümlichem an Äthyläther und Allylverbindungen erinnerndem Geruch gewonnen.

Dieser Vinyläthyläther gab mit der Quecksilberlösung einen starken, weissen, amorphen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen beim Erhitzen sich aufblähte, dagegen beim Kochen mit Kalilauge nicht das graue explosive Zersetzungsprodukt lieferte, sich daher anders verhielt, als die in Frage stehende Vinylverbindung aus dem Äthyläther. Auch unterschied sich die Zusammensetzung des auf diese Weise erhaltenen Niederschlags im Gehalt an Quecksilber und Chlor. Ebenso wie reiner verhielt sich der durch verdünnte Schwefelsäure zersetzte Äthylvinyläther.

Die Darstellung des Vinyläthers aus dem Vinylsulfid des *Ol. Allii ursini*¹ gelang uns nicht; ein Versuch, der aus Mangel an Material nicht wiederholt werden konnte.

Anders verhielt sich jedoch das Vinyljodid, welches nach Gustavson² in nachstehender Weise gewonnen wurde. Äthylidenchlorid, CH_3CHCl_2 , wurde durch Aluminiumjodid in Äthylidenjodid und dieses durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung in Vinyljodid übergeführt, wobei eine reichliche Acetylenentwicklung stattfand. Der Inhalt des Kolbens wurde dann destilliert und das Destillat mit Wasser verdünnt, wobei eine kleine Menge eines farblosen Öls, $\text{C}_2\text{H}_3\text{J}$, ausfiel. Dieses sowohl wie das Destillat selbst reagierte stark auf die Quecksilberlösung. Es entstand sofort ein gelber Niederschlag, wahrscheinlich ein Oxyjodid des Quecksilbers, und als dieses rasch abfiltriert worden war, fiel ein vollständig weisser Niederschlag, welcher, mit Natronlauge gekocht, schwarz wurde und beim Erhitzen heftig explodierte. Aus dem alkalischen Filtrat fiel beim Übersättigen mit Säuren derselbe weisse Niederschlag, dessen Zusammensetzung schon früher beschrieben worden ist.

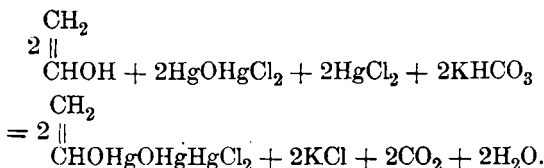
Es verhält sich daher das Vinyljodid und seine alkoholische Lösung gegen die Quecksilberlösung genau so wie der vinylhaltige Äthyläther.

¹ Untersuchung des äth. Öls von *Allium ursinum* von Semmler, l. c.

² Liebig's Annalen 172, p. 173.

Diese Umsetzung des Vinyljodids kann doch wohl nur so stattgefunden haben, daß das Vinyljodid Jod an Quecksilber abtrat, dafür eine Hydroxylgruppe einwechselte und der Vinylalkohol im Entstehungsmoment mit der Quecksilberlösung die bekannte weiße Verbindung gab.

Hieraus ergibt sich mit Notwendigkeit der Schluss, daß der in dem Äther enthaltene und auf die Quecksilberlösung wirkende Körper nur Vinylalkohol sein kann, welcher hier in seiner ätherischen Lösung eine größere Beständigkeit zeigt und die bekannte Umsetzung in die Äthylidengruppe nicht erfährt. Die weiße Fällung durch alkalische Quecksilbermonoxychloridlösung ist daher als ein Vinylquecksilberoxychlorid anzusprechen, dessen Bildung durch nachstehende Gleichung ausgedrückt wird:



Wir unterlassen es, hier die zahlreichen und mannigfach abgeänderten Versuche aufzuführen, durch welche wir diesen Begleiter des Äthers durch Umsetzung der im Rohspiritus enthaltenen Verbindungen zu gewinnen hofften. Wir erhielten ferner aus einem unreinen Aldehyd, aus dem Formaldehyd, dem Methylal, dem käuflichen Methylalkohol, dem nach Renard dargestellten Aldehydalkoholat, aus Äthylsulfat, dem Dichloräther und endlich aus den Produkten der Destillation des Baryum- und Natrium-Äthylsulfats durch Quecksilberlösung weiße Niederschläge, welche aber beim Behandeln mit Natronlauge das explosive Acetylenquecksilber nicht gaben. Andererseits haben wir uns durch vielfache Versuche überzeugt, daß reiner Acetaldehyd die Quecksilberlösung nicht füllt, während Paraldehyd sich dagegen anders verhält. Aus diesem fällt Quecksilberlösung Vinylquecksilber mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften; es kann jedoch stets nur ein kleiner Bruchteil des Paraldehyds in diese Verbindung übergeführt werden, so daß die betreffende Vinylverbindung nur als ein Begleiter des Paraldehyds anzusehen ist und wahrscheinlich bei seiner Darstellung aus Aldehyd erst gebildet wird, was einer weiteren Untersuchung bedarf.

Endlich wurde noch einmal versucht, aus dem Vinyl-Quecksilberniederschlage die Vinylgruppe direkt durch Behandlung mit Salzsäure zu erhalten, wozu ca. 200 g desselben verwandt wurden.

Durch einen Vorversuch wurde festgestellt, daß, wenn die Lösung in 25proz. Salzsäure mit Natriumcarbonat bis zur schwachen Alkalinität abgestumpft wurde, kein Niederschlag erschien, wohl aber fiel derselbe sofort, wenn wieder Quecksilbermonoxychloridlösung zugesetzt wurde, ein Beweis, daß der gesuchte Körper sich in der salzsauren Lösung befand, welche auch einen eigenartigen an Aldehyd erinnernden Geruch besaß.

Der Versuch einer Trennung desselben durch Destillation verliert jedoch resultatlos, teils entwich er als Gas, teils schien er sich zu polymerisieren, wie dies für die unsymmetrisch gelagerten Halogenderivate des Äthylens, hier also für das Vinylchlorid, charakteristisch ist.¹ Durch Ausschütteln der salzsauren Lösung mit Chloroform wurde zwar nicht eine Trennung erzielt, wohl aber gab die Lösung des gesuchten Körpers in Chloroform mit der Quecksilberlösung wiederum den weißen Niederschlag mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften.

Oxydationsversuche des reinen Äthers.

Zu diesen Versuchen wurde Äther verwandt, welchem teils durch die Quecksilberoxychloridlösung, teils durch Phenylhydrazin die Vinylverbindung vollständig entzogen worden war.

Leitet man während längerer Zeit durch reinen Äther ozonhaltige Luft, so gibt er wieder mit Quecksilberlösung den weißen Niederschlag. Das Gleiche ist der Fall, wenn man ihn mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd unter öfterem Umschütteln, namentlich dem Licht ausgesetzt, längere Zeit stehen läßt.

Geißt man reinen Äther auf trockene Chromsäure oder auf eine konzentrierte Lösung derselben, so tritt unter Erwärmung eine heftige Reaktion und eine vollständige Reduktion der Chromsäure ein, denn der Rückstand löste sich in Salzsäure ohne jede Entwicklung von Chlor auf. Der vorher abdestillierte Äther gab eine reichliche Menge des weißen Quecksilberniederschlags mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften. Das in Kali unlösliche, schwärzlich-grüne Zersetzungsprodukt explodierte beim Erhitzen mit größter Heftigkeit.

Bei der Oxydation des Äthers durch Chromsäure oder durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure bildet sich zunächst stets die Vinylverbindung, aus dieser dann Essigsäure, sobald eine genügende Menge

¹ Beilstein, Handb. I, p. 182.

Chromsäure vorhanden ist, um den erforderlichen Sauerstoff abzugeben. Aldehyd konnte unter den Oxydationsprodukten nicht nachgewiesen werden.

Wiederholte Oxydationsversuche mit Chromsäure führten zu denselben Resultaten. Um das reaktionsfähige Produkt zu isolieren, wurde trockene Chromsäure in ein Destillationskölbchen gebracht und dieses mit einer gut gekühlten Vorlage verbunden. Wenn man nun reinen Äther tropfenweise zufließen läßt, so entsteht eine heftige Reaktion, durch welche die Destillation sofort eingeleitet wird. Hat die lebhaftere Wechselwirkung aufgehört, so unterstützt man die Destillation durch ein laues Wasserbad, um den leicht flüchtigen Körper möglichst sofort nach seiner Bildung dem weiteren Einfluß einer Sauerstoffaufnahme zu entziehen. Bei gut geleiteter Operation riecht das Destillat fast gar nicht nach Äther, sondern besitzt einen eigenartigen, dem Aldehyd ähnlichen Geruch. Der Rückstand in der Retorte war eine feste, schwarze, stark aufgeblähte Masse, welche beim Zerreiben ein braunes Pulver gab. In einem Falle, nachdem der Kolben bereits seit einer halben Stunde sich abgekühlt hatte, explodierte der Inhalt unter Entflammung und Bildung von grünem Chromoxyd. Es scheint also der Äther die Chromsäure bis zu Chromoxydul reduziert zu haben.

Die in diesen Versuchen erhaltenen Destillate wurden im Hempel'schen Apparat fraktioniert, wobei Fraktionen von 33°, 34° und 35 bis 36° zu gleichen Teilen erhalten wurden. Die Fraktionierung der Destillate wurde noch einmal wiederholt und das bei 33° Übergehende besonders aufgefangen.

Dieses Destillat war farblos, besaß aber einen stärkeren Geruch nach Äther als die früheren ersten Destillate, es bräunte nicht Kalilösung, schied kein Jod aus Jodkalium aus und war neutral, Lackmuspapier wurde selbst nach dem Abdunsten nicht gerötet, dagegen lieferte es einen ungemein reichlichen Quecksilberniederschlag. Das spez. Gewicht betrug bei 15° 0,723. Wiederholte Dampfdichte-Bestimmungen verliefen resultatlos; die vorliegende Flüssigkeit war augenscheinlich ein Gemisch verschiedener Verbindungen.

Die Oxydation des Äthers erfolgt aber auch durch Vermittelung des atmosphärischen Sauerstoffs.

Ein völlig reiner, wiederholt über Phenylhydrazin rektifizierter, wasserfreier Äther vom spez. Gewicht 0,721 und Siedepunkt 34,5°, welcher keine Spur einer Einwirkung auf die alkalische Quecksilber-

lösung zeigte, völlig neutral war und Jodkalium nicht veränderte, wurde in nicht völlig gefüllter Flasche vom 1. Februar bis 9. April dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt.

Nach dieser Zeit gab derselbe Äther einen starken Niederschlag mit Quecksilberlösung und schied Jod aus Jodkalium aus, aber auch andere Reaktionen ließen keinen Zweifel an der Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd.

Chromsäure gab, wenn auch schwach, die bekannte blaue Färbung.

Nach Zusatz von Guajakharztinktur und frisch bereitetem kalten Malzauszug wurde die Probe stark gebläut.

Indigolösung unter Zusatz von Ferrosulfat wurde sofort entfärbt.

Jodkaliumstärkelösung wurde gebläut.

Kalilauge verhielt sich indifferent.

Ganz in derselben Weise liefs ein auf alkalische Quecksilberchloridlösung stark reagierender Äther, der längere Zeit über Wasser gestanden hatte, die Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd zweifellos nachweisen und unterschied sich nur dadurch von dem ersteren, daß er auch von Kalilauge gelb gefärbt bzw. gebräunt wurde.

Dies Verhalten erklärt vielleicht die in der chemischen Litteratur vorhandenen Angaben über Explosionen beim Abdampfen von Äthyläther, welcher längere Zeit aufbewahrt worden war, so jene bereits erwähnte und von Schär¹ beschriebene Explosion beim Abdampfen von fetthaltigem Äther, ferner die vor kurzem in Münster² in der agrikultur-chemischen Versuchsstation erfolgte Explosion des öligen Rückstandes eines als rein bezogenen Äthers, eine Beobachtung von Picard³ etc. Es liegt außerhalb der Grenzen dieser Arbeit, zu untersuchen, ob es sich hier nur um eine Konzentration des entstandenen Wasserstoffsuperoxyds handelt oder ob Äthylsuperoxyd $(C_2H_5)_4O_3$ oder etwa das von Legler⁴ beschriebene und bei langsamer Verbrennung des Äthers entstehende Hexaoxymethylenhyperoxyd, $(CH_2O)_6O_3 + 3 H_2O$, vorlag.

Es entsteht nun die Frage nach der Entstehung des Wasserstoffsuperoxyds im Äther und dessen Beziehung zur Vinylverbindung.

¹ Archiv d. Pharm. 25, 1887.

² Pharm. Zeit. 1889, p. 426.

³ Archiv des sciences phys. et natur., Genève. Chem. Centralbl. 1889, p. 418.

⁴ Ber. d. d. chem. Ges. 1885, 18, p. 3343.

Nachstehende Versuche bringen hier die Entscheidung.

Käuflicher Äther wurde in wiederholten Versuchen durch Schütteln mit wässriger schwefliger Säure von Wasserstoffsuperoxyd befreit, dann mit Kalkmilch geschüttelt, entwässert und mit Phenylhydrazin destilliert. Der Äther war daher frei von Wasserstoffsuperoxyd und Vinylalkohol.

Die eine Hälfte dieses Äthers wurde trocken, die andere mit Wasser vermischt durch ungefähr drei Wochen in halbgefüllten Gefäßen dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Beide Ätherproben gaben nach dieser Zeit mit Chromsäure durch Blaufärbung Wasserstoffsuperoxyd und durch die alkalische Quecksilbermonoxychloridlösung die Anwesenheit der Vinylverbindung zu erkennen.

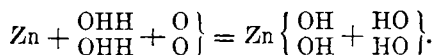
Wurde käuflicher Äther mit Chromsäurelösung vermischt, so trat nur eine äußerst schwache Blaufärbung ein, welche dagegen sehr deutlich und intensiv wurde, als dieses Gemisch kräftig mit Luft geschüttelt wurde.

Es entsteht daher das Wasserstoffsuperoxyd durch direkte Einwirkung des Lichts und des Sauerstoffs auf chemisch reinen Äthyläther, gleichzeitig aber auch die Vinylverbindung.

Die hier entstehende Vinylverbindung kann der Lage der Sache nach nur sein: Vinyläthyläther, Vinyläther oder Vinylalkohol.

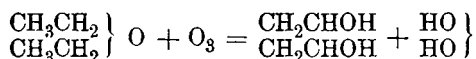
Aus ersterem erhielten wir zwar, wie bereits erwähnt, durch die alkalische Quecksilberlösung einen weißen Niederschlag, der aber gegen Kaliumhydroxyd ein wesentlich verschiedenes Verhalten zeigte. Das Gleiche gilt vom Vinyläther. Es bleibt daher nur der Vinylalkohol übrig, welcher hier in seiner Lösung in Äther beständiger zu sein scheint.

Das gleichzeitige Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd und Vinylalkohol bei der Einwirkung von Luft und Licht auf Äthyläther erinnert lebhaft an die interessante [Beobachtung von Schönbein, daß die Oxydation der Metalle durch Luft und Wasser stets eine Bildung von Wasserstoffsuperoxyd veranlaßt, ja es liegt sogar hier der vollständig analoge Prozeß vor. Beim Schütteln von gekörntem Zink in einer Flasche mit Luft und wenig Wasser entsteht neben Zinkhydroxyd stets Wasserstoffsuperoxyd. Traube¹ drückt diesen Prozeß in nachstehender Gleichung aus:

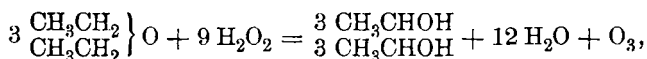


¹ Ber. d. d. chem. Ges. Bd. 15, 1882, p. 667.

Bei den bekannten Beziehungen des Ozons zum Äther und der Thatsache, daß sich neben Ozon stets Wasserstoffsuperoxyd bilde, sowie daß es uns gelungen ist, durch Einleiten ozonhaltiger Luft die Vinylverbindung im Äther zu erzeugen, dürfte die analoge Gleichung beim Äthyläther nachstehende Form erhalten:



Wir haben aber durch den direkten Versuch auch nachgewiesen, daß durch Behandlung von reinem Äther mit Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls Vinylalkohol entsteht und dieser Prozeß daher wohl in nachstehender Gleichung seinen Ausdruck findet:



wobei der wahrscheinlich als Ozon frei werdende Sauerstoff zur Oxydation weiterer Äthermolekel, vielleicht zur Bildung von Äthylperoxyd Verwendung findet.

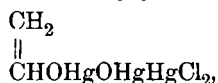
Es stellt sich daher diese Oxydation als ein kontinuierlicher Vorgang dar, bei welchem das Wasserstoffsuperoxyd gerade so verbraucht wird, wie in dem Verhalten des Zinks gegen Luft und Wasser, und es ist daher nur natürlich, daß bei dieser Oxydation des Äthers das Wasserstoffsuperoxyd immer mehr zurücktritt, bei Lichtabschluß ganz verschwindet, während die Vinylverbindung hier beständiger ist und erst allmählich durch den atmosphärischen Sauerstoff ohne gleichzeitige Bildung von Wasserstoffsuperoxyd in Essigsäure übergeht, wie wir durch direkte Versuche bewiesen. Diese letztere Oxydation vollzieht sich wahrscheinlich in zwei Phasen, in deren ersterer die sekundäre Alkoholgruppe in die Carbonylgruppe verwandelt wird, während das Wasser im Moment seiner Entstehung mit der Gruppe CH_2CO Essigsäure, CH_3COOH , bildet.

Daß bei der Oxydation des Äthers der Sauerstoff als Ozon wirkt, wird durch die Bildung des Äthylperoxyds, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}_3$, bewiesen, welches neben dem Wasserstoffsuperoxyd an den bereits früher erwähnten Ätherexplosionen sicher einen hervorragenden Anteil hat.

Wie aber erklärt sich die Bildung des Vinylalkohols und des Wasserstoffsuperoxyds bei der Bereitung des Äthers? Wir haben, wie früher erwähnt, bei der Darstellung des Äthers die einzelnen Fraktionen des Destillats gesondert aufgefangen und in allen durch die alkalische Quecksilberchloridlösung den Vinylquecksilberniederschlag erhalten. Die

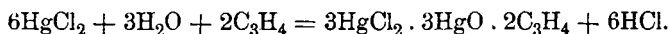
geringen Mengen Luft, welche sich im Laufe der Darstellung im Destillationsapparat befinden oder mit denen das Destillat im Kühlapparat in Berührung kommt, werden zur Erklärung nicht ausreichen. Wir erinnern aber an die interessante Beobachtung von Richarz,¹ daß bei Gegenwart von 70proz. Schwefelsäure durch Überschwefelsäure oder Sulfurylsuperoxyd, SO_4 , leicht Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Es wäre möglich, daß bei der Darstellung des Äthers aus Schwefelsäure und Alkohol die Bildung von SO_4 nebenher läuft, woraus sich dann die Entstehung des H_2O_2 und des Vinylalkohols leicht erklären würde, doch wäre der direkte Beweis dafür allerdings nur schwer zu führen.

Wir haben schließlicb noch unsere Ansicht über die chemische Struktur der Vinylquecksilberverbindung, dem Ausgangspunkt unserer vorstehenden Untersuchung, auszusprechen. Auf Grund ihrer Zusammensetzung, ihres ganzen chemischen Verhaltens und ihrer Zersetzungsprodukte haben wir ihr die Formel gegeben:

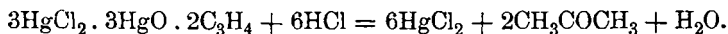


wobei wir bemerken, daß sie in ihrer Zusammensetzung nicht vereinzelt dasteht, sondern daß eine Anzahl analoger Verbindungen bekannt ist.

Kutscherow² 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 das ihm unbekannte Quecksilbermonoxychlorid in alkalischer Lösung einwirken ließ. Er drückt den Prozeß in nachstehender Gleichung aus:



Durch Zersetzung des weißen krystallinischen Niederschlags mit Chlorwasserstoff erhielt er unter Mitwirkung der Elemente des Wassers Aceton in nachstehender Weise:



Durch Kaliumhydroxyd wird der weiße Niederschlag, dessen Formel Kutscherow auch $3\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO} \cdot 2(\text{C}_3\text{H}_4\text{HgO})$ schreibt, nur gelb und successive ärmer an Chlor, ohne damit die Eigenschaft zu verlieren,

¹ Ber. d. d. chem. Ges. 1889, Bd. 22, p. 1518.

² Ber. d. d. chem. Ges. 1884, Bd. 17, p. 13.

mit Säuren Aceton zu geben. Die mit Kaliumhydroxyd behandelte Verbindung wurde auf ihre Explosivität nicht untersucht, sowie auch ihre weiteren Zersetzungsprodukte nicht festgestellt.

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

Nach unseren Beobachtungen erscheint die Annahme gerechtfertigt, daß der käufliche und der zu arzeneilichen Zwecken angewandte Äther stets Vinylalkohol und meist auch geringe Mengen Wasserstoffsuperoxyd enthält, während Acetaldehyd von uns nur ein einziges Mal in einem Rohäther beobachtet wurde.

Die Ausscheidung des Jods aus Jodkalium, besonders bei Gegenwart von Essigsäure, gehört nur dem Wasserstoffsuperoxyd an, während der Vinylalkohol die Bräunung durch Kaliumhydroxyd veranlaßt und eine saure Reaktion des Äthers von der aus dem Vinylalkohol entstandenen Essigsäure herrührt.

Da die Entstehung des Vinylalkohols und des Wasserstoffsuperoxyds im Äther durch Einwirkung von Licht bedingt wird und die Erfahrung gezeigt hat, daß reiner und wasserfreier Äther diese Veränderung in gleicher Weise erleidet, so erscheint die Forderung der Aufbewahrung des Äthers im Dunkeln gerechtfertigt und seine pharmaceutische Brauchbarkeit genügend gewahrt, wenn er neutral reagiert, Jod aus Jodkalium nicht abscheidet und beim Schütteln mit Kaliumhydroxyd nicht gebräunt wird. Die Forderung, daß er mit alkalischer Quecksilbermonoxychloridlösung geschüttelt nach zwanzig bis vierzig Minuten keine weiße Trübung gebe, lassen wir dahingestellt.

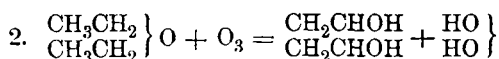
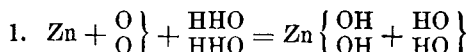
Für photographische Zwecke und überall da, wo ein chemisch reiner Äther zur Verwendung gelangen soll, dürfte sich das Schütteln mit überschüssiger alkalischer Quecksilbermonoxychloridlösung, oder besser die Behandlung des Äthers mit Phenylhydrazin, 7 bis 9 g desselben auf 5 kg Äther, und nachherige Rektifikation empfehlen, auch die Behandlung des Äthers mit Kalilauge gibt gute Resultate und wird letztere bereits thatsächlich zur Reinigung des Äthers angewandt.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Vinylalkohol ist ein ständiger Begleiter des käuflichen Äthyläthers.

2. Vinylalkohol entsteht schon bei der Bereitung des Äthers, er ist Produkt der Oxydation des reinen Äthers durch atmosphärischen Sauerstoff unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, er entsteht aber auch durch Einwirkung der letzteren Verbindung, durch ozonisierten Sauerstoff, durch Chromsäure.

3. Der Vorgang der Oxydation des reinen Äthyläthers unter Bildung von Vinylalkohol und Wasserstoffsuperoxyd ist völlig analog der zuerst von Schönbein beobachteten Entstehung des Wasserstoffsuperoxyds bei der Oxydation des Zinks bei Gegenwart von Luft und Wasser.

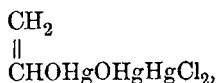


4. Der Vinylalkohol wird aus dem Äther abgeschieden durch wiederholtes Schütteln mit Wasser, durch alkalische Quecksilbermonoxychloridlösung, durch Phenylhydrazin, durch Behandeln mit Brom und er wird zersetzt durch Kaliumhydroxyd.

5. Durch wiederholte Behandlung des Äthers und darauf folgende fraktionierte Destillation der wässrigen Lösung gelingt es, kleine Mengen nicht völlig reinen Vinylalkohols abzuschneiden.

6. Phenylhydrazin entzieht dem Äther den Vinylalkohol, indem sich ein symmetrisches sekundäres Hydrazid bildet, $\text{C}_6\text{H}_5\text{HN}—\text{NHC}_2\text{H}_5$, welches mit dem aus Acetaldehyd erhaltenen primären Hydrazid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{HN}—\text{NCHCH}_3$, identisch oder vielleicht nur tautomer ist.

7. Alkalische Quecksilbermonoxychloridlösung entzieht dem Äther vollständig den Vinylalkohol, indem es diesen in die Verbindung



Vinylquecksilberoxychlorid, überführt.

8. Aus dieser Verbindung läßt sich die Vinylgruppe durch Säuren nicht unverändert abscheiden, es treten Polymerisationen mit stetig steigenden Siedepunkt ein.

9. Diese in Wasser, Alkohol und Äther völlig unlösliche weißse Vinylquecksilberverbindung wird durch Kochen mit Kaliumhydroxyd

zerlegt in dunkelgrünes, fast schwarzes, unlösliches Acetylenquecksilber, $\text{HC}\equiv\text{CHgHg}(\text{OH})_2 + \text{Hg}_2(\text{OH})_2$, welches auf ca. 160° erhitzt auf das heftigste explodiert, und in einen weissen, in Kalilauge löslichen und daraus mit Säuren fällbaren Körper von der Zusammensetzung $\text{HC}\equiv\text{CHgOHgCl}_2$, das Acetylenquecksilberoxychlorid. Die erstere schwarze Verbindung gibt ein krystallisiertes Acetat, aus welchem sie durch Kalilauge mit allen ihren und namentlich ihren explosiven Eigenschaften wieder unverändert abgeschieden wird.

10. Vinylquecksilberoxychlorid gibt beim Behandeln mit Brom Bromal und Bromoform, mit Jod Jodoform, sie scheidet aus Jodkalium Kaliumhydroxyd ab, gibt mit Schwefelwasserstoff wahrscheinlich zuerst Vinylsulthydrat, welches sich aber in Monothioaldehyd und γ -Trithioaldehyd umsetzt, durch Behandeln mit Schwefelammon entsteht Acetamid.

11. Bei ihrer Oxydation durch Chromsäure und Kaliumpermanganat entsteht neben Kohlensäure und geringen Mengen Ameisensäure als Hauptprodukt Essigsäure.

12. Die weisse Vinylquecksilberverbindung ist analog der Quecksilberverbindung, welche Kutscherow durch Behandeln von Allylen mit alkalischer Quecksilberchloridlösung erhielt und welcher er die Formel $3\text{HgCl}_2 \cdot 3\text{HgO} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4$ gibt.

13. Die Gelbfärbung bzw. Bräunung des käuflichen Äthers durch Kaliumhydroxyd gehört dem Vinylalkohol an, während die Ausscheidung von Jod aus Jodkalium nicht durch den Vinylalkohol, sondern lediglich durch das vorhandene Wasserstoffsuperoxyd bedingt wird.

Breslau, im September 1889.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Reaktionen des Cocaïns. Die von M. Göldner angegebene Identitätsreaktion für Cocaïn hat sich bekanntlich nicht als solche, dagegen als eine äusserst empfindliche Reaktion auf Salpetersäure erwiesen (vergl. 1. Oktoberheft des Archivs). Inzwischen sind zwei andere Identitätsreaktionen bekannt gegeben worden, wovon die eine, die von O. Lerch und C. Schärger aufgefunden, darauf beruht, daß Cocaïn (wie auch