Ueber das ätherische Oel von Allium ursinum L.;

von Dr. ***Friedrich Wilhelm Semmler.***

(Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.)

(Eingelaufen den 4. Mai 1887.)

Bis dahin war nur ein einziges schwefelhaltiges und stickstofffreies ätherisches Oel bekannt, das Allylsulfid, welches zuerst von Wertheim *) aus dem Rohöl von Allium sativum L., dem Knoblauch, dargestellt wurde; das Rohöl erhielt Wertheim durch Destillation der Zwiebeln dieser Pflanze mit Wasserdämpfen. Künstlich wurde dasselbe in späterer Zeit auf verschiedenen Wegen dargestellt.

Auf welche Weise dieses ätherische Oel bei der Destillation entsteht, ob es als solches schon in der Pflanze vorgebildet ist, oder ob es aus complicirteren Verbindungen bei der Destillation mit Wasserdämpfen entsteht, läfst sich nicht unbedingt entscheiden. Es spricht für die Annahme des Oels in der Pflanze einerseits der Geruch der einzelnen Theile derselben, welcher vollkommen übereinstimmt mit dem des reinen Allylsulfids, andererseits das Zusammenfallen von chemischen Reactionen einer alkoholischen Extraction der Zwiebeln und des reinen Allylsulfids.

Das Allylsulfid gehört zu den ungesättigten Verbindungen, und die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome verleiht demselben einen bestimmten chemischen Charakter, durch welchen es sich von den gesättigten Alkylsulfiden durchaus unterscheidet. So liefern die gesättigten Sulfide bei ihrer Oxydation mit Salpetersäure Sulfoxyde und Sulfone, Allylsulfid wird dagegen

*) Diese Annalen **51**, 289.

von diesem Oxydationsmittel unter Bildung von Kohlensäure, Oxalsäure und Schwefelsäure vollkommen zerstört. Ferner geben die gesättigten Sulfide Niederschläge mit den Salzen edler Metalle, welche in ihrer Constitution vollkommen abweichen von den Metallverbindungen des Allylsulfids.

Es läfst sich voraussetzen, dafs die ganze Reihe der ungesättigten Alkylsulfide, zu welcher das Allylsulfid gehört, einen ähnlich eigenthümlichen Charakter besitzt; da jedoch aus der ganzen homologen Reihe nur noch ein Glied, das Hexenylsulfid, künstlich dargestellt wurde und diefs noch zu wenig erforscht ist, so läfst sich bis jetzt noch nicht angeben, wie weit seine Reactionen mit denen des Allylsulfids zusammenfallen.

Umgekehrt hat man mit vollem Recht aus der Uebereinstimmung mit Reactionen, welche für das Allylsulfid bis jetzt allein bekannt und charakteristisch sind, wie z. B. die Bildung des wegen seines Geruchs unverkennbaren Allylsenföls bei dem Zusammenreiben der Quecksilberverbindung des Allylsulfids mit Rhodankalium, geschlossen, dafs das Allylsulfid sich auch noch in anderen Pflanzen finde, z. B. in der Küchenzwiebel, Allium Cepa L., und in Pflanzen, welche mit den bisher genannten in keinem verwandtschaftlichen Verhältnifs stehen, nämlich in einigen Vertretern der Cruciferen und Umbelliferen.

Es lag die Frage nahe, ob auch noch andere Species der Alliaceen Allylverbindungen enthalten? Schon lange ist eine Species dieser Gruppe, wegen des fast unerträglichen Geruchs zur Zeit ihrer Blüthe, bekannt, nämlich der Bärlauch, Allium ursinum L. Heimisch finden wir ihn jetzt fast auf der ganzen nördlichen Halbkugel in der gemäfsigten Zone; auch von ihm wissen wir nicht, wo er seine eigentliche Heimath hat, besonders verbreitet findet er sich am Kaukasus und in Sibirien; er wird von den dortigen Völkern auch medicinisch wegen

seiner charakteristischen Stoffe angewandt. In Deutschland trifft man ihn vereinzelt an mehreren Standorten, namentlich bekannt ist sein massenhaftes Vorkommen im Rosenthal bei Leipzig. Hier entwickelt er während seiner Blüthezeit einen so unangenehmen Geruch, dafs man sich entschlossen hat, ihn dort womöglich ganz auszurotten. Von Schimmel & Co., der bekannten Leipziger Fabrik ätherischer Oele, wurden sämmtliche Theile der Pflanze einer Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, um zu dem ätherischen Oele zu gelangen. Man erhielt circa 800 g Rohöl.

Die immerhin nahe Verwandtschaft von Allium ursinum und A. sativum einerseits, andererseits der bei genauerer Beobachtung, nicht zusammenfallende Geruch beider Pflanzen sowie die medicinische Anwendung gerade der Pflanzen von A. ursinum bei bestimmten Krankheiten, drängten mich zu einer Untersuchung des Rohöls, um festzustellen, ob Allylsulfid auch hier vorhanden ist oder nicht, und welcher Körper bei der Abwesenheit des Allylsulfids den wirksamen und charakteristischen Bestandtheil ausmacht.

Herr Geh. Regierungsrath Professor Dr. Poleck, in dessen Laboratorium diese Arbeit ausgeführt wurde stellte mir das von der genannten Fabrik überlassene Material zur Verfügung, und indem ich mich zur Vollendung derselben sofort sämmtlichen Rohöls, soweit es noch im Besitz der Fabrik war, versicherte, war ich im Stande, dieselbe vollständig zu Ende zu führen *).

Vinylsulfid.

Das Rohöl war von dunkelbrauner Farbe und stark lichtbrechend. Der Geruch war äufserst unangenehm und demjenigen des Oels von Allium sativum ähnlich, aber doch von

*) Sie ist als Inaugural-Dissertation gedruckt, Breslau, März 1887.

demselben wohl unterschieden, wenn man geringe Mengen von beiden zwischen den Handflächen rieb und dann verdunsten liefs. Das Oel zeichnete sich ferner durch brennend scharfen Geschmack aus. Es sinkt in Wasser unter, sein specifisches Gewicht beträgt bei 13° 1,015. In Wasser ist es sehr wenig löslich, dagegen in jedem Verhältnifs in Alkohol und Aether. Der gröfste Theil des Rohöls verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell, während ein geringerer Theil übrig bleibt, einen äufserst penetranten Geruch zeigt und sich nur sehr langsam verflüchtigt. Im Uebrigen verhielt es sich indifferent gegen atmosphärischen Sauerstoff.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Oel unter intensiver Rothfärbung auf und zersetzt es unter Entwicklung von unerträglich riechenden Gasen. Salpetersäure oxydirt es unter Ausscheidung von Schwefel explosionsartig unter ganz bedeutender Wärmeentwicklung zu Kohlensäure, Oxalsäure und Schwefelsäure; aufserdem scheidet sich ein harzartiger Körper ab. Kalium wirkte heftig ein unter Gasentwicklung, es resultirte schliefslich eine dicke breiige Masse. Die Haloïdsäuren, sowie die freien Halogene wirken ebenfalls auf das Rohöl ein, jedoch müssen sie in wasserfreiem Zustande angewandt werden; bei Gegenwart von Wasser verlaufen die Reactionen nicht so glatt und zum Theil ganz anders. Chlorwasserstoff in trockenem Zustande wird vom Rohöl unter Wärmeentwicklung absorbirt, indem dabei die verschiedensten Färbungen auftreten, bis schliefslich das Ganze tief indigblau wird; es ist dies eine Erscheinung, wie sie ganz analog bei der Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf das Knoblauchöl auftritt. Die Halogene selbst werden ebenfalls vom Rohöl absorbirt, besonders lassen sich die Reactionserscheinungen mit Brom sehr gut beobachten, während Chlor zu heftig und Jod zu schwach einwirkt; es werden auch bei diesen Reactionen bedeutende Mengen von Wärme frei.

Diese Einwirkung der Haloïdsäuren und freien Halogene unter Wärmeentwicklung und Absorptionserscheinungen deuten mit aller Gewifsheit darauf hin, dafs wir es mit einem Körper in dem Rohöl zu thun haben, der zu den *ungesättigten Verbindungen* gehört.

Kalilauge und analoge Verbindungen äufsern auf das Rohöl keine Einwirkung; ebenso lassen sich keine Veränderungen des Rohöls bei Vereinigung mit den meisten Metallsalzen wahrnehmen, wenn man sie auch noch so lange auf einander einwirken läfst. Nur die Salze des Quecksilbers, des Silbers, des Golds, des Platins und einiger weniger anderer Elemente bringen charakteristische weifse oder gelbe, krystallinische oder amorphe Niederschläge mit dem Rohöl hervor.

Es tritt nun die Frage heran, liegt in dem Rohöl von Allium ursinum eine chemisch einfache Verbindung vor, oder ist ein Gemenge mehrerer, chemisch verschiedener Körper vorhanden? Da es das Destillat einer ganzen Pflanze ist und da mit den siedenden Wasserdämpfen die verschiedensten flüchtigen Bestandtheile übergehen, so mufste man von vornherein ein Gemenge mehrerer Verbindungen vermuthen, eine Vermuthung, die durch die Untersuchungen vollständig bestätigt wurde.

Durch eine vorläufige Prüfung wurde der Schwefelgehalt des Rohöls aufser Frage gestellt, dagegen konnte Stickstoff nicht nachgewiesen werden und damit war die Anwesenheit einer Schwefelcyanverbindung ausgeschlossen.

Alle Verbrennungen wurden wegen der Anwesenheit von Schwefel mit chromsaurem Blei und von Anfang an im Sauerstoffstrom ausgeführt, da beim Verbrennen mit Luft sich stets eine unvollständige Verbrennung ergab und ein Fehlen von mehreren Procenten Kohlenstoff zu verzeichnen war. Ich führe von den Analysen des Rohöls folgende an:

I. 0,134 g Rohöl lieferten 0,208 CO_2 und 0,067 H_2O.

II. 0,156 g „ „ 0,244 „ „ 0,076 „

Die Schwefelbestimmungen des Rohöls wurden nach der Methode von Carius im zugeschmolzenen Rohr mittelst stark concentrirter Salpetersäure ausgeführt.

0,153 g Rohöl lieferten nach der Oxydation 0,581 $BaSO_4$ = 52,15 pC. S.

	Gefunden	
	I.	II.
C	42,33	42,65
H	5,55	5,41
S	52,15	52,15
	100,03	100,21.

Das Rohöl ist nach diesen Analysen frei von Sauerstoff und besteht nur aus *Kohlenstoff*, *Wasserstoff* und *Schwefel*.

Dividiren wir die erhaltenen Procentzahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff durch die relativen Atomgewichte, so ergiebt sich das Resultat, dafs sich die Anzahl der vorhandenen Kohlenstoffatome zu jener der Wasserstoffatome wie 2 : 3 verhält. Aus diesem constanten Verhältnifs, welchem wir bei allen aus dem Rohöl dargestellten Verbindungen begegnen werden, ist der wahre Charakter des Hauptbestandtheils des Rohöls in erster Linie erkannt worden.

Abgesehen davon, dafs sich aus obigen Procentzahlen keine einfache einheitliche Formel für eine chemische Verbindung berechnen läfst, ist der Siedepunkt des sonst so leicht flüchtigen Oels kein constanter. Bei der Destillation des Rohöls im verbesserten Linnemann'schen Apparate gingen immer, so oft auch Destillationen mit Rohöl vorgenommen wurden, die ersten Tropfen bei circa 96° über; es fand keine Zersetzung des Rohöls statt, der Siedepunkt blieb jedoch nicht constant, sondern stieg so lange überhaupt noch ein Tropfen überging. Die übergegangenen Antheile waren verschieden gefärbt, und zwar waren die ersten ganz hellgelb, die späteren wurden immer dunkler, die letzten waren dunkelbraun gefärbt. Im Siedekolben blieb eine zähflüssige dunkelbraune Masse von äufserst widerlichem Geruch zurück; die

ersten Antheile besafsen einen bedeutend weniger unangenehmen Geruch. Da das Rohöl von Allium sativum bei circa 140° eine stürmische Zersetzung erleidet und weiter kein Oel übergeht, so haben wir in diesem so ganz verschiedenen Verhalten einen durchgreifenden Unterschied zwischen dem Rohöl von Allium ursinum und Allium sativum.

Zur Trennung der Gemengtheile des Oels wurde zunächst die fractionirte Destillation versucht, und zwar wurden derselben alle diejenigen Antheile unterworfen, welche bei der erstmaligen Destillation des Rohöls von 96 bis 130° übergegangen waren. Diese Antheile wurden nun mehrere Male destillirt und das Destillat von 5 zu 5° aufgefangen; je öfter destillirt wurde, desto niedriger lag der Siedepunkt der einzelnen Antheile im Allgemeinen, so dafs nach mehrmaliger Destillation folgende fast constanten Resultate erzielt wurden: Die gröfsten Mengen gingen über von 95 bis 100° und von 100 bis 106°. Da der Siedepunkt dieser beiden Fractionen ungefähr constant blieb, so wurden sie beide der Analyse unterworfen. Die Analysen, wie oben ausgeführt, lieferten folgende übereinstimmenden Ergebnisse.

Fraction 95 bis 100°.

I. 0,139 g gaben 0,246 CO_2 und 0,077 H_2O.
II. 0,146 g „ 0,261 „ „ 0,081 „
I. 0,161 g lieferten 0,532 $BaSO_4$ = 45,38 pC. S.
II. 0,172 g „ 0,571 „ = 45,59 „ „

Fraction 100 bis 106°.

I. 0,176 g Oel gaben 0,309 CO_2 und 0,095 H_2O.
II. 0,165 g „ „ 0,287 „ „ 0,091 „
I. 0,152 g „ „ 0,514 $BaSO_4$ = 46,44 pC. S.
II. 0,162 g „ „ 0,550 „ = 46,63 „ „

Die Analysen führen zu nachstehenden Zahlen:

Fraction 95 bis 100°.

I. 48,27 pC. C 6,15 pC. H; pC. S aus Diff. 45,58
II. 48,75 „ „ 6,16 „ „ „ „ „ „ 45,09

Schwefel gefunden I. 45,38 pC.
„ „ II. 45,59 „

Fraction 100 bis 106°.

I. 47,88 pC. C 6,00 pC. H; pC. S aus diff. 46,12
II. 47,44 „ „ 6,13 „ „ „ „ „ 46,48

Schwefel gefunden I. 46,44 pC.
„ „ II. 46,63 „

Aus diesen Analysen folgt, dafs die Fraction 100 bis 106° reicher an Schwefel ist als die Fraction 95 bis 100°; ferner dafs die beiden Fractionen nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel bestehen; drittens dafs in beiden das Verhältnifs der Anzahl der Kohlenstoffatome zu jener der Wasserstoffatome = 2 : 3 ist.

Für die Fraction 95 bis 100° ergiebt sich, wenn man die gefundenen Procentzahlen durch die respectiven Atomgewichte dividirt, folgende allgemeine Formel:

$C_{8n}H_{4,5n}S_n$ und für die Fraction 100 bis 106° $C_{2,75n}H_{4,2n}S_n$.

Schon aus diesen allgemeinen Formeln folgt, dafs beide Fractionen, obwohl die Siedepunkte ziemlich constant bleiben, unmöglich chemisch einfache Körper sein können, sondern dafs sie Gemenge darstellen. Die zahlreich angestellten Dampfdichtebestimmungen bestätigten durchaus diesen Schlufs.

Für die Fraction 95 bis 100° war die Dampfdichte 3,32, daraus ergiebt sich die Moleculargröfse 96. Alle anderen Dampfdichtebestimmungen gaben genau dieselben Resultate.

Für die Fraction 100 bis 106° war die Dampfdichte 3,41, welche die Moleculargröfse 99 erfordert; auch hier lieferten die übrigen zahlreich angestellten Versuche dieselben Zahlenwerthe.

Diese Ergebnisse der Moleculargröfsen zusammengehalten mit den Resultaten der Analysen zwingen mit aller Nothwendigkeit dazu, obigen Fractionen 95 bis 100° und 100 bis 105° die chemische Einheit abzusprechen und nöthigen zu der Annahme, dafs in ihnen ein Gemenge chemisch verschiedener

Substanzen vorliegt. Durch die Thatsache jedoch, dafs der Siedepunkt sich innerhalb der angegebenen Grenzen ziemlich constant hält, läfst sich schon jetzt voraussehen, dafs diese Fractionen der Hauptsache nach aus einem chemisch einfachen Körper bestehen müssen, dessen Siedepunkt bei circa 101° liegt und dafs die Verunreinigungen nicht bedeutend sein können.

Dies geht auch daraus hervor, dafs das chemische Verhalten dieser Fractionen völlig analog jenem des Rohöls ist, woraus mit Nothwendigkeit geschlossen werden darf, dafs bei der Destillation in der That keine Zersetzung eingetreten ist, wie sie von Wertheim beim Knoblauchöl beobachtet wurde.

Da die fractionirte Destillation nicht zum Ziele führte, so mufste ein anderer Weg zur Abscheidung des Hauptbestandtheils des Rohöls eingeschlagen werden. Es würde jedoch zu weit führen, wenn ich alle die vergeblichen Versuche, zu diesem Ziele zu gelangen, an dieser Stelle anführen wollte. Ich will nur erwähnen, dafs der Weg, auf welchem Wertheim die Reindarstellung des Allylsulfids aus dem Oleum Allii sativi gelang, im vorliegenden Falle nicht zum Ziele führt.

Wertheim giebt nämlich in seiner Arbeit über das Knoblauchöl an, er habe das Rohöl im Kochsalzbade abdampfen lassen, die übergehenden Antheile mit metallischem Kalium behandelt und, nachdem keine Einwirkung desselben mehr wahrzunehmen war, von dem entstandenen Niederschlage schnell abdestillirt. Um das vorliegende Oel von Allium ursinum analog zu behandeln, wurden ungefähr 60 g desselben in einem Kochsalzbade abgedampft. Die übergegangenen hellgelben Antheile wurden mit metallischem Kalium behandelt, und als keine Einwirkung desselben mehr stattfand, wurde schnell abzudestilliren versucht. Hierbei stellte sich jedoch heraus, dafs die Einwirkung der in der Retorte befindlichen

Substanzen eine so heftige war, dafs die ganze Menge sich entzündete und schliefslich explodirte.

Nach vielen anderen und langwierigen Versuchen gelang es mir den Hauptbestandtheil aus dem Oleum Allii ursini auf folgende Weise abzuscheiden und von den übrigen zu trennen.

Ungefähr 100 g des vorliegenden Rohöls wurden in eine Retorte gebracht, in einem Wasserbade auf circa 90° erwärmt und während 12 Stunden auf dieser Temperatur erhalten; die während dieser Zeit übergehenden Antheile wurden in einem Kölbchen aufgefangen. Es trat keine Destillation ein, sondern ein langsames Abdampfen. Hierauf wurde die Temperatur auf 100° erhöht, und die bei dieser Temperatur übergehenden Antheile, die etwas dunkler gefärbt waren, wurden wiederum während 12 Stunden aufgefangen. Ein dritter Antheil wurde gewonnen, indem ich das Wasserbad nunmehr mit Kochsalz sättigte und die Temperatur bis auf circa 107° steigerte. Der schliefslich in der Retorte zurückbleibende und nicht überdestillirende Theil war von dunkelbrauner zähflüssiger Beschaffenheit und betrug ungefähr $^1/_3$ des Gewichts von dem in Arbeit genommenen Rohöl; er besafs den widerlichsten Geruch von allen Antheilen. Die übrigen drei Antheile waren hellgelb, gelb und braun gefärbt. Die beiden ersten Antheile, welche bei 90 und 100° übergegangen waren, wurden zusammengegossen; der Antheil, welcher bei 107° im Kochsalzbade übergegangen war, wurde in einem kochenden Wasserbade, also bei 100°, noch einmal 12 Stunden hindurch erhitzt; die nunmehr übergehenden Antheile wurden zu den bereits zusammengegossenen Antheilen von 90 und 100° hinzugefügt; der in der Retorte zurückbleibende Antheil wurde später für sich allein behandelt.

Es war jetzt also das ursprünglich in Arbeit genommene Rohöl in 3 Theile getheilt : *der eine Theil,* welcher gelb gefärbt und bis 100° im Wasserbade abgedampft war, *der*

zweite Theil, welcher braun gefärbt bei der zweiten Destillation in der Retorte zurückgeblieben und bei 100° nicht übergegangen war, und *der dritte Theil,* welcher von dunkelbrauner Farbe sich bei 107° im Kochsalzbade bei der ersten Destillation nicht verflüchtigt hatte. Der erste Antheil bildete die Hauptmenge, fast $^2/_3$ des in Arbeit genommenen Rohöls.

In alle drei Antheile wurden nun zunächst Stückchen von metallischem Kalium vorsichtig unter steter Abkühlung gebracht. Die Einwirkung des Kaliums im ersten Stadium dauerte circa 8 Tage hindurch; als nun wegen der eingetretenen dunklen Farbe in der dick gewordenen Masse keine Einwirkung mehr wahrzunehmen war, wurden die drei Antheile, jeder für sich, durch ein bei 100° getrocknetes und so von allem Wasser befreites Filter so schnell als möglich filtrirt; es ging bei allen drei Antheilen ein prachtvoll rubinroth gefärbtes Oel durch; auf den Filtern blieben metallisches Kalium, sowie die entstandenen Kaliumverbindungen zurück, welche von äufserst penetrantem Geruch waren und deren Zusammensetzung später näher erörtert werden wird. In die rubinrothen Filtrate wurden nun abermals Stückchen von metallischem Kalium gebracht; es trat noch eine, wenn auch schwache Gasentwicklung ein. Nach dreitägiger Einwirkung wurde nun abermals mit allen Vorsichtsmafsregeln filtrirt und in das Filtrat Kalium geworfen. Dasselbe war nunmehr ohne Einwirkung, es wurde deshalb sofort wieder entfernt.

Die so erhaltenen rubinrothen ätherischen Oele wurden jedes gesondert der Destillation unterworfen. Das Thermometer stieg allmählich bis 99°. Bei diesem Punkte blieb es stehen, indem *die Flüssigkeit in das Sieden* gerieth, während früher niemals ein wirkliches Sieden, sondern immer nur ein Abdunsten wahrgenommen worden war. Es erfolgte die Destillation sämmtlichen Oels, während das Thermometer äufserst langsam bis auf 103° stieg. In der Vorlage sammelte

sich ein *vollkommen farbloses ätherisches Oel* an. In allen drei Fractionen war der Siedepunkt der Flüssigkeiten derselbe; die übergehenden ätherischen Oele besafsen *sämmtlich genau dieselbe* Zusammensetzung, so dafs der Unterschied in den drei ursprünglich anders überdestillirenden und anders gefärbten Oelen in den durch Kalium abgeschiedenen Bestandtheilen zu suchen ist.

So oft auch verschiedene Mengen von Rohöl derselben, aber äufserst genau inne zu haltenden Behandlung unterworfen wurden, stets wurden dieselben Resultate im Siedepunkt, in der Zusammensetzung u. s. w. erhalten.

Das auf diese Weise erhaltene vollständig farblose ätherische Oel besafs im Wesentlichen denselben Geruch wie das Rohöl, jedoch hatte die Widerlichkeit desselben abgenommen und war derselbe nunmehr ein mehr ätherischer, welcher vollkommen zusammenfällt mit dem Geruch der einzeln blühenden Pflanzen, während das Laub der Pflanzen den unangenehmen Geruch des Rohöls zeigt; er *erinnert* ferner an Allylsulfid, ist jedoch *sehr wohl und deutlich* von demselben zu *unterscheiden*. Das Lichtbrechungsvermögen dieses reinen Oels ist noch gröfser als dasjenige des Rohöls. Sein Siedepunkt liegt bei circa 101°; das specifische Gewicht ist bedeutend geringer als das des Rohöls, es beträgt 0,9125. In Wasser ist es wie das Rohöl wenig löslich, in Alkohol und Aether löst es sich in jedem Verhältnifs.

Die chemischen Eigenschaften stimmen mit denen des Rohöls im Wesentlichen überein; allerdings finden sich auch einige charakteristische Unterschiede. Concentrirte Schwefelsäure zerstört es unter intensiver Rothfärbung und unter Entwicklung unerträglich riechender Gase. Salpetersäure oxydirt es äufserst energisch unter lebhafter Wärmeentwicklung, die sich bis zur Entzündung steigern läfst; jedoch wird zum Unterschied vom Rohöl hierbei *kein Schwefel* abge-

schieden. Kaliumpermanganat und Chromsäuregemisch oxydiren das Oel ebenfalls lebhaft. Die Haloïdsäuren und freien Halogene wirken unter ähnlichen Erscheinungen ein wie auf das Rohöl, indem letztere sich nicht zunächst substituirend, sondern sich direct anlagernd verhalten; erst wenn keine Haloïde mehr absorbirt werden, ersetzen sie Wasserstoff unter Bildung von Halogenwasserstoff. Alkalien sind ohne Einwirkung. Die *Metalle* der Alkalien sind gleichfalls ohne Einwirkung und es unterscheidet sich das farblose reine Oel in diesem Punkte *wesentlich* vom Rohöl und von allen früheren Destillaten. Die Salze der meisten Metalle treten mit dem Oel nicht in chemische Wechselwirkung, nur die Salze des Quecksilbers, Platins, Silbers, des Golds und einiger anderer Metalle, deren Anzahl jedoch immerhin sehr beschränkt ist, vermögen mit dem farblosen Oel chemische Verbindungen einzugehen. Die Quecksilber-, Platin- und Silberverbindungen sind von mir genau studirt worden; ihre Zusammensetzung ist zum Theil eine recht complicirte, hat aber wesentlich zur Aufklärung der chemischen Natur des Oels beigetragen.

Das vorstehend beschriebene farblose Destillat enthält nur *Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel*; Stickstoff konnte nicht nachgewiesen werden, ebenso wenig Sauerstoff. Die Verbrennungen mufsten auch hier wegen des Schwefelgehalts mit fein gepulvertem chromsauren Blei und von Anfang an im Sauerstoffstrom ausgeführt werden. Wenn dieses nicht geschah, wurde stets ein Mindergehalt an Kohlenstoff erhalten. Die so äufserst schwierige Verbrennung dieser Substanz beruht auf ihrer ungemein leichten Flüchtigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es sind beim Beschicken der Verbrennungsröhre mit dem Kügelchen, welche die Substanz enthält, die gröfsten Vorsichtsmafsregeln zu beobachten, denn schon die ausstrahlende Wärme der Hand genügt, um die Substanz aus der capillar ausgezogenen Röhre zu verflüchtigen.

Sodann bildet das ätherische Oel in Verbindung mit dem durch die Röhre streichenden Sauerstoff ein äufserst explosives Gemenge, dessen Entzündung natürlich sofort die ganze Verbrennung vereitelt. Es mufs deshalb, um diesem Uebel vorzubeugen, die Spitze des kleinen Verbrennungskügelchens vollkommen in das fein pulverförmige chromsaure Blei derart gesteckt werden, dafs sie davon rings umgeben und vollständig bedeckt ist. Unterläfst man diese Vorsichtsmafsregel, so wird jedes Mal die Verbrennung, auch wenn man sie noch so vorsichtig leitet, vereitelt. Zum Schlufs der Verbrennung mufs starke Glühhitze angewendet werden, so dafs das chromsaure Blei schmilzt, um auch hier Verluste an Kohlenstoff zu vermeiden.

Da den Reactionen nach ohne Zweifel ein bisher *unbekannter* Körper vorlag und da die Fehlerquellen recht zahlreich waren, so wurde eine grofse Anzahl von Analysen ausgeführt, welche jedoch sämmtlich innerhalb der erlaubten Fehlergrenzen übereinstimmten. Von den vielen Analysen mögen hier einige folgen :

1. 0,163 g farbloses Oel gaben 0,333 CO_2 und 0,107 H_2O.
2. 0,131 g Oel lieferten 0,267 CO_2 und 0,087 H_2O.
3. 0,148 g Oel gaben 0,304 CO_2 und 0,096 H_2O.

Die Schwefelbestimmungen des Oels wurden theils nach der Methode von Carius, theils nach der von Sauer*) vorgenommen, da die erstere Methode zuweilen unüberwindliche Schwierigkeiten darbot. Es war nämlich beim Zertrümmern des kleinen Kügelchens, welches die zu analysirende Menge des Oels enthielt, die Einwirkung der Salpetersäure eine derart energische, dafs bisweilen äufserst heftige, gefährliche Explosionen eintraten. Die Methode von Sauer, wenn sie auch äufserst umständlich ist, liefert sehr gute Resultate.

*) Vgl. Beilstein, Handbuch der organ. Chemie. II. Aufl. S. 14.

4. 0,156 g farbloses Oel lieferten 0,418 $BaSO_4$ = 36,80 pC. S.
5. 0,168 g Oel gaben 0,455 $BaSO_4$ = 37,20 pC. S.
6. 0,164 „ „ „ 0,441 „ = 36,93 „ „

Hieraus berechnet sich die Formel C_4H_6S.

	Berechnet für C_4H_6S	Gefunden					
		1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	55,81	55,72	55,59	56,02	—	—	—
H	6,98	7,29	7,38	7,02	—	—	—
S	37,21	—	—	—	36,80	37,20	36,93.

Zur Feststellung der Moleculargröfse wurde die Dampfdichte bestimmt und zwar nach der V. Meyer'schen Methode, indem die betreffende Temperatur durch ein Luftbad hergestellt wurde. Der zu diesem Zweck von Lothar Meyer konstruirte Apparat bietet für die Bestimmungen so viel Vortheile, dafs er jedem andern vorzuziehen ist. Die Dampfdichtebestimmungen wurden für die Temperaturen von 130 bis 210° ausgeführt, und zwar in Intervallen von 10 zu 10°. Sämmtliche Bestimmungen lieferten durchaus übereinstimmende Resultate :

Dampfdichtebestimmung.

	I.	II.	III.
Luftbad	130	160	140° C
P	0,063	0,084	0,084 g
V	16,6	22,5	22,6 cbcm
H	760	761	761 mm
t	12	13	13° C
W	10,457	11,162	11,162 mm
S (Luft = 1) = $\frac{P\,(1 + 0{,}003665\,t)\,760}{0{,}001293\,V\,(H - W)}$			
S	3,11	3,07	3,05
D (H = 2)	90	89	88.

Diese Dampfdichte entspricht der Formel C_4H_6S, welche das Moleculargewicht 86 erfordert, es ist jedoch bei allen Dampfdichtebestimmungen zu beachten, dafs bei unzersetzt siedenden Flüssigkeiten die Dampfdichte stets ein wenig zu hoch gefunden wird.

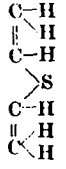
Nachdem durch die Analysen und durch die Dampfdichtebestimmungen die Formel des Oels C_4H_6S aufser Zweifel gesetzt ist, haben wir die Frage nach der Structur dieser Verbindung zu entscheiden. Die geringe Anzahl der Kohlenstoffatome weist auf ein Derivat der Methanreihe CH_4 hin und schliefst die Reihe des Benzols aus. Da metallisches Kalium ohne jede Einwirkung auf das farblose Oel ist, so kann es kein Thioalkohol oder Mercaptan sein, weil dieses unter Entweichen von Wasserstoff energisch angegriffen werden würde. Ebenso wenig kann ein Sulfaldehyd oder Sulfketon hier vorliegen, denn der Siedepunkt der in Rede stehenden Verbindung liegt viel zu niedrig, überdies sprechen alle seine Reactionen, sowie seine Oxydationsproducte gegen seine Zugehörigkeit zu diesen beiden Körpergruppen. Es bleibt also für die Constitution des Körpers nur die Kategorie der Aether und zwar hier der Thioäther übrig.

Charakteristisch für diese Thioäther ist ihre grofse Flüchtigkeit, ihre im Allgemeinen grofse chemische Indifferenz, obwohl sie sich mit einigen Metallchloriden, wie Quecksilberchlorid, Platinchlorid u. s. w. vereinigen, ferner die Fähigkeit 2 Atome Brom anzulagern, wobei der zweiwerthige Schwefel in den vierwerthigen übergeht. Alle diese für die Thioäther allgemein angegebenen Merkmale treffen auch für die vorliegende Verbindung zu; sie ist überaus flüchtig, im Allgemeinen indifferent verbindet sie sich mit mehreren charakteristischen Metallchloriden; sie nimmt ohne Entwicklung von Bromwasserstoff Brom auf und zwar auf eine Molekel der Verbindung 6 Atome Brom, so dafs damit gleichzeitig die Frage zur Entscheidung gelangt, dafs in ihr eine ungesättigte Verbindung vorliegt. Diese Annahme findet ihre Bestätigung in den Producten der Oxydation mit Salpetersäure. Alle gesättigten Thioäther geben bei ihrer Oxydation Sulfoxyde oder Sulfone, indem sich ein oder zwei Atome Sauer-

stoff an den Schwefel anlagern, es giebt die in Rede stehende Verbindung aber weder ein Sulfoxyd noch ein Sulfon, also ist ihre Zugehörigkeit zu den gesättigten Thioäthern schon aus diesem Grunde ausgeschlossen. Ferner haben die gesättigten Thioäther die allgemeine Formel $C_nH_{2n+2}S$; der Körper C_4H_6S hat aber die allgemeine Formel $C_nH_{2n-2}S$, wiederum ein Beweis, dafs kein gesättigter Thioäther vorliegt. Es gehört demnach der vorliegende Körper C_4H_6S zu den *ungesättigten Thioäthern* von der allgemeinen Zusammensetzung

$$C_nH_{2n-2}S.$$

Von sämmtlichen Thioäthern, die zu dieser Reihe gehören können, sind bis jetzt nur zwei bekannt: das Allylsulfid $(C_3H_5)_2S$ und das Hexenylsulfid $(C_6H_{11})_2S$. Das niedrigste Homologe oder das Anfangsglied der ganzen Reihe wäre der Körper $(C_2H_3)_2S$, das bisher unbekannte Vinylsulfid; das nächst höhere ist das Allylsulfid. Da unsere Verbindung die Zusammensetzung C_4H_6S hat, so war es höchst wahrscheinlich, dafs sie eben das bisher unbekannte Vinylsulfid von der Structur:



vorstellt. Für diese Auffassung des vorliegenden Körpers spricht die vollständige Analogie seiner Eigenschaften mit denjenigen des Allylsulfids, in dessen homologen Reihe es das erste bis jetzt unbekannte Glied darstellt; ferner der Siedepunkt und die vollständig analogen Verbindungen, welche es mit Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Silbernitrat bildet, ferner die Entstehung des charakteristischen Senföls bei der Behandlung der Quecksilberchloridverbindung mit Rhodankalium. Es ist diese so häufig und augenfällig auftretende Analogie

zwischen dem vorliegenden Körper und dem Allylsulfid einer der überzeugendsten Beweise für seine Identität mit dem Vinylsulfid $(C_2H_3)_2S$.

Einwirkung des metallischen Kaliums auf das Rohöl und Zusammensetzung des letzteren.

Bei der Darstellung des Vinylsulfids waren die drei Fractionen des Rohöls mit Kalium behandelt worden.

Wertheim giebt in seiner Arbeit über das Knoblauchöl an, dafs bei der Einwirkung des Kaliums auf dasselbe ein Gas entweiche, welches er der Einwirkung auf im Oel anwesendes Allyloxyd $(C_3H_5)_2O$ zuschreibt, und dafs ferner dem Oel unter Bildung von Schwefelkalium Schwefel entzogen werde.

Einer völlig analogen Einwirkung des Kaliums begegnen wir bei der Behandlung der einzelnen Fractionen vom Oleum Allii ursini : auch hier entweicht ein Gas; auch hier wird den einzelnen Oelen Schwefel unter Bildung von Schwefelkalium entzogen. In dem vorliegenden Falle ist das entweichende Gas jedoch Wasserstoff, wie aus der Bestimmung seines specifischen Gewichts hervorging. Es ist höchst wahrscheinlich, dafs das von Wertheim beobachtete Gas ebenfalls Wasserstoff war, da es nach ihm mit wenig leuchtender Flamme brannte; das specifische Gewicht hat er nicht bestimmt. Dagegen ist es höchst unwahrscheinlich, ja unmöglich, dafs dieses Gas aus dem Allyloxyd stamme, da Kalium aus einfachen und gemischten Aethern keinen Wasserstoff entwickelt. Dies geschieht doch nur, wenn Wasser oder Hydroxylgruppen oder Nitrogruppen vorhanden sind, in welchem Falle Wasserstoff durch Kalium ersetzt werden kann. Diese irrthümliche Ansicht begründet Wertheim noch besonders durch die aus der Einwirkung seines Knoblauchöls auf Silbernitrat entstehende Verbindung, aber es ist zum Theil

schon von anderer Seite festgestellt worden, dafs er sich in der Zusammensetzung dieses Silbersalzes getäuscht, dafs er in der Molekel desselben 1 Atom Schwefel vollkommen übersehen und dafür zwei Atome Sauerstoff angenommen hat. Dafs aber Wertheim diesen Fehler bei seinem Verfahren machen mufste, soll später bei Besprechung der Salze gezeigt werden.

Es ist daher weder im Oleum Allii sativi Allyloxyd, noch im Oleum Allii ursini Vinyloxyd vorhanden.

Die andere Einwirkung des metallischen Kaliums auf die drei fractionirten Destillate des Rohöls besteht darin, dafs ihnen Schwefel entzogen wird. Hat man nämlich nach vollendeter Einwirkung des Kaliums von den entstandenen Niederschlägen abfiltrirt und die Niederschläge mit wasserfreiem Aether ausgezogen, so bleibt in allen Fällen eine dunkelbraunrothe Masse zurück, welche sich in Alkohol mit prachtvoll rubinrother Farbe löst; auch die rubinrothe Färbung des Vinylsulfids rührt von einem minimalen Gehalt an diesem Niederschlage her, welcher dann bei der Destillation zurückbleibt. Dampft man die alkoholische Lösung recht vorsichtig ein, so erhält man sehr schöne lange säulenförmige rubinrothe Krystalle, deren Krystallformen jedoch, da sie an der freien Luft sehr unbeständig waren, nicht näher bestimmt werden konnten. Nimmt man die braunrothe Masse mit Wasser, statt mit Alkohol auf, so löst sich dieselbe ebenfalls mit intensiv rother Farbe. Die Analyse dieser Masse ergab Schwefel und Kalium. Auf Zusatz von Salzsäure schied sich in allen drei Fällen Schwefel aus, und Schwefelwasserstoff entwich, welcher ein mit essigsaurem Blei benetztes Stückchen Filtrirpapier sofort schwärzte.

Die Schwefelausscheidung bei den beiden dunkler gefärbten Antheilen des Rohöls war eine bedeutend gröfsere als bei der bis 100° abdestillirten Fraction. Es geht aus

diesen Reactionen und den Analysen hervor, dafs wir es hier mit einem Disulfid oder Polysulfid des Kaliums zu thun haben.

Da hier nur sauerstofffreie Verbindungen in Rede stehen, so folgt daraus, dafs die Wasserstoffverbindung, welcher der Wasserstoff durch Ersetzung mit Kalium entzogen wird, nur ein Mercaptan sein kann. Dessen procentische Zusammensetzung jedoch zu bestimmen ist wegen seiner geringen Menge ebenso unmöglich, als das hierbei entstehende Mercaptid von dem Schwefelkalium zu trennen.

Diese Entziehung von Schwefel kann nur in der Weise stattgefunden haben, dafs ein Polysulfid des Radicals Vinyl in den drei Fractionen vorhanden ist, wie auch Wertheim für die rohen Oele von Allium sativum die Anwesenheit von Mehrfachschwefelallyl angenommen hat. Da nämlich alle bisher bekannten Disulfide der Alkoholradicale farblos sind, da ferner die Polysulfide der Alkoholradicale gefärbt sind, da das erhaltene Disulfid oder Polysulfid des Kaliums nur einer Verbindung entzogen werden kann, welche wenigstens drei Atome Schwefel enthält, so folgt daraus, dafs in dem Rohöle ein Polysulfid vorhanden ist, welches wenigstens drei Atome Schwefel enthält. Die Frage, ob dieses Polysulfid ein Vinylpolysulfid oder das Polysulfid von einem anderen Radicale ist, beantwortet sich dahin, dafs sich in allen Analysen von allen Fractionen die Anzahl der Kohlenstoffatome zur Anzahl der Wasserstoffatome wie 2 : 3 verhält; es folgt daraus mit Gewifsheit, dafs in den gefärbten Bestandtheilen des Rohöls ein Polysulfid des Radicals Vinyl vorhanden ist. Es ist dieses Polysulfid in den beiden Antheilen, welche dunkler gefärbt sind, wegen der bedeutend gröfseren Ausscheidung von Schwefel, welche nach der Behandlung mit Kalium auf Zusatz von Salzsäure eintritt, in gröfserer Menge vorhanden als in dem bis 100° abdestillirten, schwach gelb gefärbten Antheil; hier können die Beimengungen auch nur geringe sein, weil

der Siedepunkt dieses Oels fast übereinstimmt mit dem des Vinylsulfids.

Es ist jedoch noch ein Körper in dem bis 100° abdestillirenden Antheile des Rohöls enthalten, dessen Existenz sich aus folgenden Reactionen erschliefsen läfst. Setzt man nämlich zu einer alkoholischen Lösung dieses Destillats eine alkoholische Lösung von Silbernitrat, so fällt nach einiger Zeit Schwefelsilber, herrührend von dem Polysulfide, nieder. Nach Verlauf von etwa 4 Stunden tritt sodann die Bildung eines Silberspiegels ein, der nach kurzer Zeit die Wandungen des ganzen Gefäfses mit metallischem Silber bedeckt; die Reaction tritt noch schöner ein, wenn man durch Hinzufügen von wenig Ammoniak die Lösung alkalisch macht. Diese ganz auffallende Bildung eines Silberspiegels führt, da das Vinylsulfid in reinem Zustande durchaus nicht einen solchen hervorruft, zu dem Schlusse, dafs ein Aldehyd vorliegt. Da aber auch andere Atomgruppirungen als die Aldehyde eine derartige Reduction von einem Silberspiegel zeigen, so wurde durch eine, mit schwefliger Säure entfärbte Rosanilinsalzlösung, die für Aldehyde charakteristische intensiv violette Färbung hervorgerufen; es ist daher hier zweifellos ein aldehydartiger Körper vorhanden. Wir werden bei der Besprechung der Einwirkung des trockenen und feuchten Silberoxyds auf das Vinylsulfid auf diesen Aldehyd zurückkommen und sehen, dafs seine Bildung im vorliegenden Falle sehr wohl möglich ist, während beim Allylsulfid, also beim Knoblauchöl, eine derartige Bildung ausgeschlossen bleibt. Da der Siedepunkt des vorhandenen Aldehyds sehr niedrig liegt, da ferner die anwesende Menge sehr gering ist, so läfst er sich entfernen, wenn man die ersten überdestillirenden Tropfen besonders auffängt; die sodann übergehenden Antheile sind vollkommen frei von Aldehyd.

Ziehen wir aus allen bisher angestellten Beobachtungen

den Schlufs, so ergiebt sich, dafs *das Rohöl von Allium ursinum zum gröfsten Theil aus Vinylsulfid besteht; dafs daneben Polysulfide des Radicals Vinyl vorhanden sind; dafs sich aufserdem ganz geringe Mengen eines Mercaptans und Aldehyds vorfinden.*

Die Polysulfide werden durch Behandlung mit metallischem Kalium zu Vinylsulfid reducirt; das Mercaptan wird durch Kalium unter Entweichen von Wasserstoff in ein Mercaptid umgewandelt; das vorhandene Aldehyd ist vermöge seines niedrigen Siedepunkts in den ersten übergehenden Tropfen enthalten, welche ein Gemenge von Aldehyd und Vinylsulfid darstellen.

Auf diese Weise gelingt es aus dem Rohöl durch Behandlung mit metallischem Kalium u. s. w. reines farbloses Vinylsulfid zu erhalten.

Ersetzung des Schwefels im Vinylsulfid durch Sauerstoff.

Es tritt die Frage an uns heran, ob sich nicht der in dem Thioäther vorhandene Schwefel bei geeigneter Behandlung durch Sauerstoff ersetzen läfst. Gelingt diese Ersetzung, gelingt also die Darstellung des Vinyläthers $(C_2H_3)_2O$, so ist damit ein neuer Beweis für die Identität des farblosen Oels mit dem Vinylsulfid erbracht.

Ueber den Ersatz des Schwefels in Mercaptanen und Alkylsulfiden durch Sauerstoff sind keine ausführlichen Arbeiten vorhanden, es findet sich nur die Notiz, dafs einigen derartigen Verbindungen durch Silberoxyd der Schwefel entzogen werden kann. Diese Reaction geht in den gewöhnlichen Fällen unter Bildung von Schwefelsilber und Aethern resp. Alkoholen vor sich. Die üblichen Entschwefelungsmethoden mit Natronkalk und Bleioxyd wurden auch hier angewendet. Aber die Reaction verläuft nicht glatt, weil sie in der Wärme vorgenommen werden mufs und weil bei der ungemein grofsen Flüchtigkeit des

Vinylsulfids unverändertes Oel durch die Röhren mit hindurchstreicht. In der Vorlage sammelt sich sodann ein Gemenge von Vinyläther und Vinylsulfid, welche sich weder durch fractionirte Destillation, da ihre Siedepunkte zu nahe zusammenliegen, noch durch irgend andere Reactionen vollständig trennen lassen; nur die mit Silberoxyd angestellten Versuche führten zu befriedigenden Resultaten. Es ist gelungen, aus dem Vinylsulfid durch Einwirkung von trockenem Silberoxyd die entsprechende Sauerstoffverbindung, das Vinyloxyd herzustellen. Doch nur bei Anwendung von völlig trockenem Silberoxyd war der Verlauf der Reaction ein derartiger, während feuchtes Silberoxyd ganz andere Veränderungen hervorrief, welche jedoch von einschneidender Bedeutung für die Identität des erhaltenen farblosen Oels mit dem Vinylsulfid sind.

Die Einwirkung des feuchten Silberoxyds verlief nachstehend. Mit Kalilauge frisch gefälltes Silberoxyd wurde nach sorgfältigem Auswaschen in ein Erlenmeyer'sches Kölbchen gebracht und dieses mit einem Rückflufskühler in Verbindung gesetzt. Zu dem feuchten Silberoxyd wurde nun tropfenweise Vinylsulfid hinzugefügt und immer dann erst wiederum neues zugelassen, wenn das alte vollkommen in die Endproducte umgewandelt war. Jedenfalls mufs man sorgfältig darauf achten, dafs das Silberoxyd stets im Ueberschufs vorhanden ist; ist dies nicht der Fall, so treten neue, in anderem Sinne verlaufende Reactionen ein; es läfst sich der Ueberschufs des Silberoxyds bei einiger Uebung noch an der braunen Färbung der Masse erkennen. Das Kölbchen selbst bringt man in ein Wasserbad, welches auf circa 30° erwärmt wird; bei dieser Temperatur verläuft die Reaction ziemlich glatt, wenn sie einmal eingeleitet ist. Die erste Einwirkung findet jedoch erst nach circa 1 Stunde statt und ist dann eine fast plötzliche zu nennen. Ein Theil des Silberoxyds ist in

Schwefelsilber verwandelt; ein anderer Theil ist zu metallischem Silber reducirt, so dafs der ganze Boden mit einem sehr schönen dicken Silberspiegel bedeckt ist. Ferner ist von dem Geruch des ursprünglichen Oels durchaus nichts mehr wahrzunehmen, sondern es ist an seine Stelle ein durchaus saurer Geruch getreten, der nebenbei stechend auf die Schleimhäute einwirkt. Blaues Lackmuspapier wurde stark geröthet.

Diese vorläufig angestellten Beobachtungen, die deutliche Bildung eines Silberspiegels, sowie der stechende Geruch weisen auf ein Aldehyd hin, — sowie auf die Bildung einer Säure, deutlich erkennbar an der stark sauren Reaction der Flüssigkeit. Die Bildung dieser Körper erfolgt in zwei auf einander folgenden Phasen, welche sich deutlich von einander trennen lassen.

Zunächst vereinigt sich der Schwefel des Vinylsulfids mit dem Silber des Silberoxyds nach folgender Gleichung :

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!S + 2AgOH = Ag_2S + 2\begin{cases} CH_2 \\ \| \\ CH(OH) \end{cases}.$$

An Stelle des Schwefels treten die Hydroxylgruppen, eine Reaction wie sie mit feuchtem Silberoxyd in ähnlichen Fällen stets verläuft, und liefse sich demnach in der Flüssigkeit Vinylalkohol vermuthen. Es ist aber bekannt, dafs bei allen derartigen Reactionen, wo der Theorie nach der Vinylalkohol zu erwarten wäre, sich der isomere Acetaldehyd $CH_3.CHO$ bildet; so tritt auch hier eine Umlagerung der Atome ein, indem die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome in die einfache übergeht.

Eine derartige Umlagerung kann begreiflicherweise nur in denjenigen Verbindungen stattfinden, in denen das Schwefelatom an ein Kohlenstoffatom gebunden ist und gleichzeitig

die doppelte Bindung in der α-Stellung stattfindet, d. h. ein anderes Kohlenstoffatom mit doppelter Bindung direct an dasjenige Kohlenstoffatom gebunden ist, an welches sich obiges Schwefelatom oder Sauerstoffatom u. s. w. kettet. Nur bei einer derartigen Constitution ist die Umwandlung eines ungesättigten Alkohols in einen isomeren gesättigten Aldehyd möglich. Es ist diesen Anforderungen im Vinylsulfid vollkommen genügt; durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Vinylsulfid ist deshalb die Bildung von Vinylalkohol und die Umlagerung in Acetaldehyd vorauszusehen. Da diese so charakteristische Reaction, wie sie kaum für eine andere Reihe eigenthümlicher gedacht werden kann, auch in vorliegendem Falle wirklich eintritt, so erblicken wir in ihrem Eintreten einen neuen zwingenden Beweis für die Identität des aus dem Rohöl dargestellten farblosen Oels mit dem Vinylsulfid.

Die zweite Phase der Reaction ist diejenige, bei welcher der gebildete Acetaldehyd auf neues Silberoxyd einwirkt und unter Bildung eines Silberspiegels zu Essigsäure oxydirt wird, deren Anwesenheit einmal an der stark sauren Reaction, sodann an dem charakteristischen Geruch erkannt wurde.

Die Einwirkung des trockenen überschüssigen Silberoxyds verlief dagegen ganz anders. Mit Kalilauge gefälltes Silberoxyd wurde bei 100° sorgfältig getrocknet und ebenfalls in ein Erlenmeyer'sches Kölbchen gebracht. Dieses Kölbchen wird mit einem besonders zusammengestellten Rückflufskühler verbunden und die Vorlage von Anfang an auf das Sorgfältigste mit Eis gekühlt. Nach Zusatz des Vinylsulfids wird das Kölbchen in einem Wasserbad vorsichtig auf 30° erwärmt. Die Reaction tritt nicht sofort ein, sondern erst nach geraumer Zeit, geht aber dann schnell von Statten. Nach Beendigung der Einwirkung wird direct aus dem Kölbchen abdestillirt, wobei genau bei 39° eine farblose Flüssigkeit übergeht.

Bei hinreichend langer Einwirkung ist das Destillat voll-

kommen frei von Schwefel; ebenso ist der Geruch des Vinylsulfids verschwunden und an seine Stelle ein an Aethyläther erinnernder Geruch getreten. Die Reaction des Destillats ist neutral und nicht wie bei der Einwirkung des feuchten Silberoxyds sauer. Der Rückstand im Kölbchen besteht aus Schwefelsilber und überschüssigem Silberoxyd, ein Spiegel von reducirtem Silber konnte nicht beobachtet werden. Es ist daher ohne Frage der Schwefel des Vinylsulfids durch den Sauerstoff des Silberoxyds ersetzt worden nach der Gleichung :

$$(C_2H_3)_2S + Ag_2O = (C_2H_3)_2O + Ag_2S.$$

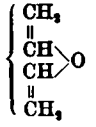
Das farblose Destillat, dessen Siedepunkt bei circa 39° liegt, kann daher nur der bisher noch nicht dargestellte *Vinyläther* $(C_2H_3)_2O$ sein, dessen Siedepunkt auch bei dieser Temperatur zu vermuthen wäre. Unzweifelhafte Gewifsheit geben aber die beiden Dampfdichtebestimmungen.

Dampfdichtebestimmung.

		I.	II.	
Luftbad		70°	80°	
P		0,074	0,075	g
V		25,4	25,6	cbcm
H		760	761	mm
t		18°	19°	
W		15,357	16,346	mm
S (Luft = 1)	=	$\frac{P\,(1 + 0{,}003665\ t)\ 760}{0{,}001293\ V\ (H - W)}$		
S		2,45	2,47	
D (H = 2)		70,7	71,3	

Dem Vinyloxyd $(C_2H_3)_2O$ entspricht die Dampfdichte (für H = 2) 70, womit die erhaltenen Resultate sehr gut übereinstimmen. Die vorhandenen Mengen reichten leider zu einer Analyse nicht aus, doch beweisen die erhaltenen Resultate zur Evidenz, dafs das Vinylsulfid durch die Behandlung mit trockenem Silberoxyd in den Vinyläther übergegangen ist.

Während also feuchtes Silberoxyd dem Vinylsulfid allen Schwefel entzieht und es in Vinylalkohol umwandelt, welcher sich sofort in den isomeren Acetaldehyd umlagert, dann diesen zu Essigsäure oxydirt, entzieht andererseits trockenes Silberoxyd dem Vinylsulfid allen Schwefel und wandelt es in Vinyläther von der Constitution :



um.

Die Bildung des Vinyläthers ist ein neuer Beweis für die Identität des aus dem Rohöl dargestellten farblosen ätherischen Oels mit dem Vinylsulfid.

Verhalten des Vinylsulfids gegen Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Silbernitrat.

Gegenstand meiner Untersuchung waren die Niederschläge, welche bei der Wechselwirkung des Vinylsulfids mit Quecksilberchlorid, Platinchlorid und salpetersaurem Silber entstehen, womit zugleich ein wiederholtes Studium der mit Allylsulfid entstehenden Niederschläge obiger Metallsalze verbunden wurde. Es stellte sich dabei heraus, dafs alle diese Niederschläge, einerseits mit Vinylsulfid, andererseits mit Allylsulfid ein vollständig homologes Verhalten zeigen.

Die Quecksilber- und Platinverbindungen des Allylsulfids sind bisher nur von Wertheim untersucht worden, während die Silberverbindungen von späteren Autoren ebenfalls bearbeitet und für sie neue Formeln aufgestellt wurden. Bei der Besprechung der Silberverbindung des Vinylsulfids wird sich zeigen, warum Wertheim zu falschen Resultaten kommen mufste, und welche Reactionen ihn verleiteten, die von ihm aufgestellte Formel anzunehmen. Ich finde diese Gründe bei

späteren Forschern nirgends angegeben, und es konnte auch nur die Untersuchung der entsprechenden Vinylverbindung ihre Aufklärung herbeiführen.

Ferner wird sich bei der vergleichenden Besprechung der Verbindungen des Vinylsulfids und Allylsulfids mit den genannten Salzen zeigen, dafs Wertheim bei den Quecksilber- und Platinverbindungen vollkommen richtig beobachtet hat, dafs also die von verschiedenen Seiten ausgesprochene Vermuthung, es seien auch diese falsch, vollkommen zurückzuweisen ist. Allerdings sind es eine Anzahl neuer Beobachtungen, welche die complicirte Zusammensetzung dieser Verbindungen erst erklären, und welche sie dann als secundäre Producte erscheinen lassen, während die neu beobachteten primären vollkommen mit den von späteren Forschern aufgestellten Formeln für die leichter in ihrer Constitution erkennbaren Silberverbindungen übereinstimmen.

1) *Quecksilberverbindungen des Vinyl- und Allylsulfids.*

Um die Constitution der durch Vinylsulfid oder Allylsulfid in alkoholischen Lösungen von Quecksilberchlorid entstehenden Niederschläge zu verstehen, mufs man sich in das Gedächtnifs zurückrufen, dafs das Quecksilberchlorid grofse Neigung hat sich sowohl mit Chlormetallen als mit Schwefelquecksilber zu verbinden; ich erinnere nur an die Chlorosulfide und Oxysulfide, welche beim Fällen der Quecksilbersalze mit Schwefelwasserstoff beobachtet werden. Aehnliche Doppelverbindungen werden entstehen bei der Einwirkung von Vinylsulfid resp. Allylsulfid auf Quecksilberchlorid; ihre Bildung wird dadurch erleichtert, dafs die entstehenden Alkylchloride, Vinyl- und Allylchlorid, wie Alkalichloride, mit Quecksilberchlorid Doppelverbindungen eingehen, welche jedoch in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Bei der Darstellung der Quecksilberdoppelverbindungen

wurden gesättigte alkoholische Lösungen von Quecksilberchlorid angewandt; das Vinylsulfid resp. Allylsulfid wird mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt.

Fügt man zu einer solchen Lösung von Allylsulfid vorsichtig tropfenweise alkoholische Quecksilberchloridlösung, indem man nach Hinzufügung jedes Tropfens mehrere Male kräftig umschüttelt, so beobachtet man, dafs bei dem Hineinfallen eines bestimmten Tropfens, also bei einem genau bestimmten Verhältnisse beider Gemenge, sich plötzlich einige wenige prismatische nadelförmige Krystalle bilden. Hält man jetzt inne mit dem Hinzufügen von alkoholischer Sublimatlösung, so wird man nach einiger Zeit bei ruhigem Stehenlassen der Lösung den ganzen Boden des Reagensgläschens vollkommen mit obigen Krystallen bedeckt finden, welche sich alle von mehreren Punkten aus um dieselben büschelförmig gruppirt haben. Diese deutlichen Krystalle sind weder von Wertheim*) noch von seinen Nachfolgern jemals erhalten worden, sondern alle Forscher haben, da sie das richtige Verhältnifs der Substanzen nicht inne hielten, voluminöse dicke Niederschläge bekommen, oder aber sie haben nicht die richtigen Lösungen von Quecksilberchlorid und Allylsulfid angewandt, indem sie diese in wasserhaltigem Alkohol lösten; in diesem Falle erhielt auch ich voluminöse dicke Niederschläge, in denen keine Spur von Krystallen zu entdecken war.

Uebersieht man aber jene erwähnte erste Bildung von Krystallen, und fügt man auch nur einen einzigen Tropfen von alkoholischer Sublimatlösung im Ueberschufs hinzu, so kann man dann noch so grofse Mengen dieser Lösung anwenden, es wird kein Krystall mehr gebildet werden, sondern die Lösung klar bleiben. Es gelang mir nun aus dieser klaren Lösung auf einem zweiten Wege dieselben deutlichen, oft

*) Diese Annalen **51**, 303.

mehrere Centimeter langen Krystalle zu erhalten. Fügt man nämlich zu dieser mit überschüssigem Sublimat versetzten Lösung Wasser hinzu, so wird ebenfalls bei vorsichtigem Verfahren bei einem bestimmten Verhältnifs Ausscheidung von Krystallen erfolgen. Hält man auch jetzt mit dem Hinzufügen von Wasser inne, so scheiden sich lange Nadeln am Boden des Gefäfses aus, welche genau so wie die oben erwähnten Krystalle gruppirt sind. Fügt man jedoch Wasser im Ueberschufs hinzu, so tritt voluminöse Fällung eines weifsen Körpers ein, der ein Gemenge der verschiedensten Verbindungen darstellt.

Es gelingt jedoch selten, auf einem von beiden angegebenen Wegen die gewünschte Menge der krystallinischen Verbindung zu erhalten. Wollte man sie zur Analyse vom anhaftenden Sublimat befreien, so müfste man sie mit Alkohol oder Aether behandeln, denn in Berührung mit Wasser werden die Krystalle sofort trübe und zersetzen sich. Andererseits sind sie in reinem Alkohol und Aether ebenfalls etwas löslich, so dafs die Analyse der auf diesem Wege erhaltenen Krystalle sich äufserst schwierig gestaltet. Bei der Besprechung der Verbindungen des Sublimats mit Vinylsulfid werden wir genau den analogen krystallinischen Körper durch Ausziehen des voluminösen käsigen weifsen Niederschlages mit siedendem Alkohol erhalten. Zieht man jedoch bei dem Allylsulfid jenen voluminösen Niederschlag mit siedendem Alkohol aus, so geht allerdings ebenfalls eine Verbindung desselben in Lösung, aber dieselbe fällt besonders beim Verdünnen mit Wasser nicht krystallinisch, sondern als amorphes weifses Pulver aus. Das Verhältnifs dieser amorphen Verbindung zu der ursprünglich krystallinischen wird aus der krystallinischen Verbindung des Vinylsulfids und allen Reactionen desselben deutlich hervorgehen; ebenso ergiebt sich ohne Weiteres daraus die chemische Constitution der krystallinischen Allylverbindung.

Ich habe nun zunächst die aus siedendem Alkohol ausfallende amorphe Quecksilberverbindung des Allylsulfids untersucht und bin zu durchaus denselben Resultaten gelangt wie Wertheim. Ich führe eine der Analysen an. Auch hier mufsten alle Verbrennungen von vorne herein im Sauerstoffstrom vorgenommen werden, da sonst stets zu wenig Kohlenstoff gefunden wurde; wegen des Chlorgehalts legte ich Kupferspiralen vor; sodann wurde, um das Quecksilber in der Röhre zurückzuhalten, diese hinter der Kupferspirale mehrere Male ausgezogen.

0,5565 g der Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,219 CO_2 = 10,73 pC. C und 0,081 H_2O = 1,62 pC. H.

0,5225 g Substanz durch längeres Erhitzen bei 300° nach Carius oxydirt gaben 0,344 AgCl;

nachdem aus dem Filtrat das überschüssige Silber mit Salzsäure gefällt war, wurden mit Schwefelwasserstoff 0,381 HgS erhalten;

aus dem Filtrat von Quecksilbersulfid wurden mit Chlorbaryum gefällt 0,2898 $BaSO_4$.

Daraus ergiebt sich die Formel $C_{12}H_{20}Cl_6Hg_4S_3$.

	Berechnet für $C_{12}H_{20}Cl_6Hg_4S_3$	Gefunden
C	11,31	10,73
H	1,57	1,62
Cl	16,73	16,29
Hg	62,85	62,86
S	7,54	7,62
	100,00	99,12.

Die Zusammensetzung der Quecksilberverbindung stimmt also überein mit der von Wertheim angegebenen Formel, welche nur, da ihr noch die alten Aequivalentgewichte zu Grunde gelegt sind, verdoppelt werden mufste.

Es tritt nun die Frage an uns heran, wie ist diese complicirte Formel $C_{12}H_{20}Cl_6Hg_4S_3$ zu erklären? wie lautet die Structurformel? welche Umsetzungen haben statt bei der Einwirkung des Quecksilberchlorids auf das Allylsulfid? Ver-

gleichen wir zunächst die Anzahl der Kohlenstoffatome und Wasserstoffatome, so tritt uns auch hier das Verhältnifs von 3 : 5 entgegen, es sind also die Allylradicale, was ja auch von vorneherein vorauszusetzen war, unverändert geblieben; es ist demnach die Formel zu schreiben $(C_3H_5)_4Cl_6Hg_4S_3$. Dagegen ist ein Atom Schwefel mehr vorhanden als dem Allylsulfid, und dafür zwei Atome Chlor weniger als dem Quecksilberchlorid entsprechen würde. Es mufs demnach nothwendigerweise das eine Schwefelatom an Quecksilber gebunden sein und ohne Zweifel folgende Wechselwirkung stattgefunden haben :

$$(C_3H_5)_2S + HgCl_2 = HgS + 2\,C_3H_5Cl;$$

mithin mufs auch noch ein zweites Schwefelatom an Quecksilber gebunden sein, und wir erhalten demnach folgende Formel :

$$2\,C_3H_5Cl\,.\,2\,HgCl_2\,.\,(C_3H_5)_2S\,.\,2\,HgS.$$

Dafs aber diese Constitution die richtige ist, erhellt noch deutlich aus folgenden Erscheinungen. Es mufs nämlich nothwendigerweise nach der Anzahl der in der Molekel enthaltenen Quecksilberatome und Schwefelatome eine Wechselwirkung stattgefunden haben zwischen 4 Mol. $HgCl_2$ und 3 Mol. $(C_3H_5)_2S$; und zwar nach folgender Gleichung :

$$4\,HgCl_2 + 3\,(C_3H_5)_2S = 2\,C_3H_5Cl\,.\,2\,HgCl_2(C_3H_5)_2S\,.\,2\,HgS + 2\,C_3H_5Cl.$$

Diese Bildung von Chlorallyl läfst sich durch die Entstehung des Doppelsalzes $HgCl_2\,.\,C_3H_5Cl + H_2O$ analog den anorganischen Salzen auf das Beste erklären. Da dieses Doppelsalz jedoch in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist, so fällt es nicht aus, sondern bleibt in Lösung. Dafs es aber in der That gebildet wird, folgt aus der vollkommnen Analogie mit den Platinchloridverbindungen des Allylsulfids; wir werden constatiren können, dafs eine Doppelverbindung zwischen Platinchlorid und Allylchlorid gebildet wird. Ferner wird die Anwesenheit des Allylchlorids erwiesen durch das

Auftreten seines süfslichen Geruchs : versetzt man nämlich Allylsulfid mit Sublimat, so verschwindet bei der Bildung des Niederschlags der Geruch des Allylsulfids vollständig, während an seine Stelle der süfsliche Geruch des Allylchlorids getreten ist. Beim Vinylsulfid werden wir eine Reaction kennen lernen, welche die Gegenwart des Allylchlorids resp. Vinylchlorids aufser allem Zweifel läfst.

Wir können sodann an dem Niederschlage, den wir bei der Vereinigung in voluminöser käsiger Form erhalten haben, die Beobachtung machen, dafs, je länger er steht, eine desto lebhaftere Gasentwicklung eintritt, sobald nämlich die darüber stehende Flüssigkeit mit dem Gase gesättigt ist; das entweichende Gas ist ebenfalls Allylchlorid. Es tritt nämlich fortwährend Wechselwirkung zwischen Quecksilberchlorid und Schwefelallyl ein, und es werden Körper von der Zusammensetzung :

$$2\,C_3H_5Cl\,.\,3\,HgCl_2\,.\,(C_3H_5)_2S\,.\,3\,HgS \text{ und}$$
$$2\,C_3H_5Cl\,.\,4\,HgCl_2\,.\,(C_3H_5)_2S\,.\,4\,HgS$$

u. s. f. gebildet. Denn je länger ich den Niederschlag stehen liefs, desto mehr Quecksilber und Schwefel enthielt er, und um so weniger konnte mit siedendem Alkohol ausgezogen werden. Diese Niederschläge wurden mehrfach von mir analysirt, aber wegen ihrer Unbeständigkeit und verschiedenen Zusammensetzung konnte ich nur zu dem sicheren Ergebnifs gelangen, dafs alle Allyl enthalten und reicher waren an Quecksilber, Schwefel und Chlor.

Aus allen diesen Erscheinungen erhellt, dafs eine vollkommene Analogie mit den anorganischen Doppelverbindungen zwischen Quecksilberchlorid und Quecksilbersulfid vorliegt, mit der Abänderung, dafs für das basische Quecksilber das basische Radical Allyl eingetreten ist.

Das Verhalten des Vinylsulfids gegen alkoholische Sublimatlösung ist dem des Allylsulfids vollkommen analog; es

entstehen aus beiden analog constituirte Körper, und diese gerade sind es, welche die Analogie mit den anorganischen Doppelverbindungen in die Augen springen lassen, und welche die Niederschläge mit Allylsulfid erklären und gleichzeitig die Zusammensetzung der krystallinischen Allylverbindung veranschaulichen.

Man wendet dieselben Lösungen an wie beim Allylsulfid. Fügt man zu einer alkoholischen Vinylsulfidlösung vorsichtig tropfenweise alkoholische Sublimatlösung, so entstehen bei einem gewissen Verhältnifs der Lösungen zu einander ebenfalls plötzlich einige Krystalle. Ich bemerke, dafs dieser Eintritt beim Vinylsulfid weit schwieriger zu beobachten ist und nicht so häufig gelingt. Hält man nun mit dem Hinzufügen inne, so bemerkt man nach einiger Zeit, dafs der ganze Boden des Reagensgläschens mit Krystallen bedeckt ist. Unter dem Mikroscop zeigen dieselben gleiche Formen wie die Allylverbindung, jedoch sind sie nicht ganz so lang, sondern erscheinen an einem Ende stets abgebrochen. Es herrscht durchaus ein Prisma vor, jedoch konnte ich die krystallographischen Verhältnisse nicht näher beobachten; ich halte sie für dem monoklinen System angehörig. Behandelt man diese Krystalle mit Wasser, so trüben sie sich sofort und werden zersetzt; in Alkohol und Aether sind sie noch leichter löslich als die krystallinische Allylverbindung und lassen sich demnach auf diesem Wege nicht gut vom anhaftenden Quecksilberchlorid befreien.

Dieselben Krystalle erhält man nun, wenn man den Punkt des richtigen Verhältnisses überschreitet und zu der entstehenden klaren Lösung vorsichtig Wasser hinzufügt. Es scheiden sich dann plötzlich ganze Mengen von derselben krystallinischen Verbindung aus; fügen wir noch mehr Wasser hinzu, so wird auch hier wiederum der Niederschlag ein voluminöser käsiger. Da, wie wir sahen, die Nadeln in

Alkohol und Aether nicht unlöslich sind, so können die krystallinischen Niederschläge auch bei dem Vinylsulfid nicht auf diese Weise gut gewonnen und analysirt werden. Man erhält sie rein von Sublimat auf folgendem Wege. Der erwähnte käsige Niederschlag, der ein Gemenge von verschiedenen Verbindungen ist, von krystallinischen und amorphen, wird mehrere Male mit Wasser behandelt, bis alles überschüssige Quecksilberchlorid ausgezogen ist. Sodann zieht man ihn in einer Kochflasche mit Rückflufskühler mehrere Male mit siedendem Alkohol aus. Es wird auf diese Weise dem Niederschlage eine krystallinische Verbindung entzogen, welche in siedendem Alkohol sehr leicht löslich ist, bei Zusatz von Wasser aber in der Kälte vollständig ausfällt. Unter dem Mikroscop erkennen wir sofort die oben erwähnten, lang gestreckten prismatischen Krystalle wieder, die nun, vollständig frei von Sublimat, analysenrein sind. Da der Schmelzpunkt dieser Krystalle bei circa 91° liegt, so konnten sie nicht wie die Allylverbindungen bei 100° getrocknet werden, sondern ihre Befreiung von Alkohol und Wasser mufste unter der Luftpumpe und im Exsiccator vorgenommen werden. Nachdem ihr Gewicht constant geworden war, wurden sie auf dieselbe Weise analysirt wie die Allylverbindung.

I. 0,515 g gaben 0,248 CO_2 und 0,084 H_2O.
II. 0,527 g „ 0,256 „ „ 0,086 „
III. 0,511 g „ 0,247 „ „ 0,083 „
IV. 0,531 g „ 0,425 AgCl, 0,344 HgS und 0,842 $BaSO_4$.
V. 0,524 g „ 0,423 „ 0,341 „ „ 0,341 „

Hieraus berechnet sich nachstehende Zusammensetzung und Formel.

	Berechnet für $C_8H_{12}Cl_4Hg_2S_2$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	13,44	13,13	13,25	13,18	—	—
H	1,68	1,81	1,81	1,80	—	—
Cl	19,89	—	—	—	19,80	19,97
Hg	56,02	—	—	—	55,85	56,10
S	8,96	—	—	—	8,85	8,95.

Die Anzahl der Kohlenstoff- und der Wasserstoffatome entsprechen dem Vinylsulfid; es sind die Vinylradicale unverändert geblieben; die Formel ist danach zunächst zu schreiben $(C_2H_3)_4Cl_4Hg_2S_2$.

Da nun in dieser Formel das Verhältnifs der Anzahl der Schwefelatome zur Anzahl der Vinylradicale dasselbe ist wie im Vinylsulfid, da ferner zwischen Chlor und Quecksilber dasselbe Verhältnifs herrscht wie im Quecksilberchlorid, so könnte man hier auch das noch einfachere Verhältnifs $(C_2H_3)_2Cl_2HgS$ nehmen und die Formel $(C_2H_3)_2SHgCl_2$ schreiben, so dafs wir in diesem Falle eine vollkommen gleich constituirte Verbindung hätten wie in den Doppelverbindungen zwischen gesättigten Alkylsulfiden und Sublimat, wie z. B. $(C_2H_5)_2SHgCl_2$, welche ebenfalls, allerdings anders krystallinisch gefällt werden.

Gegen diese Auffassung sprechen jedoch folgende durchaus zwingende Gründe. Bei der Verbindung von Vinylsulfid und Quecksilberchlorid und der Bildung der krystallinischen Verbindung entweicht ein Gas, welches dem Allylchlorid im Wesentlichen gleicht. Wenn aber Vinylchlorid, von welchem der Geruch herrührt, gebildet wird, so kann dies nur geschehen, indem Vinylsulfid und Quecksilberchlorid in Wechselwirkung treten; und es mufs die durch diese Wechselwirkung entstehende Verbindung, da sich kein anderer Körper ausscheidet, das ausfallende krystallinische Product von der Zusammensetzung:

$$2\,(C_2H_3)Cl\,.\,HgCl_2\,.\,(C_2H_3)_2S\,.\,HgS$$

sein, welche in Alkohol zum Theil löslich in ihre Componenten zerfällt, indem Vinylchlorid gasförmig entweicht und andererseits Verbindungen gebildet werden, welche an Quecksilber und Schwefel reicher sind.

Es findet demnach bei der Vereinigung von Vinylsulfid und Quecksilberchlorid folgende Umsetzung statt:

$$2(C_2H_3)_2S + 2HgCl_2 = 2C_2H_3Cl\,.\,HgCl_2\,.\,(C_2H_3)_2S\,.\,HgS.$$

Dafs aber in dem allmählich entstehenden Niederschlage, welcher voluminös und käsig ist, wirklich an Quecksilber, Schwefel und Chlor reichere Verbindungen, — welche analog jenen Allylverbindungen aus einer Verbindung von der Zusammensetzung $2\,C_3H_5Cl\,.\,HgCl_2\,.\,(C_3H_5)_2S\,.\,HgS$ einzig und allein entstehen können, — vorhanden sind, beweisen die Analysen. Ich führe von den vielen nur folgende an.

2,798 g des käsigen Niederschlags gaben verbrannt 0,483 CO_2 = 4,71 pC. C und 0,151 H_2O = 0,60 pC. H.

0,534 g ergaben 0,458 AgCl entspr. 21,22 pC. Cl, 0,391 HgS entspr. 63,12 pC. Hg, 0,440 $BaSO_4$ entspr. 11,32 pC. S.

Dividiren wir diese Procentzahlen durch die Atomgewichte, so finden wir, dafs auch in diesen Verbindungen die Vinylgruppe vorhanden ist, dafs aber das Verhältnifs der Anzahl der Schwefelatome zu den Vinylradicalen nicht mehr dasselbe ist wie im Vinylsulfid : es mufs also unbedingt eine Wechselwirkung zwischen Quecksilberchlorid und Vinylsulfid in der Weise stattgefunden haben, dafs Quecksilbersulfid und Vinylchlorid gebildet ist; da wir aber kein Quecksilbersulfid ausfallen sehen, so folgt daraus mit aller Bestimmtheit, dafs Doppelverbindungen analog den Allylverbindungen gebildet werden, in welchen Quecksilber durch das Radical Vinyl vertreten wird. Indem fortwährend Gasentwicklung von C_2H_3Cl stattfindet, vollziehen sich folgende Umsetzungen :

I. $2\,C_3H_3Cl\,.\,HgCl_2\,.\,(C_3H_5)_2S\,.\,HgS + 2\,HgCl_2 + (C_3H_5)_2S$
$= 2\,C_3H_3Cl\,.\,2\,HgCl_2\,.\,(C_3H_5)_2S\,.\,2\,HgS + 2\,C_3H_5Cl.$

II. $2\,C_3H_3Cl\,.\,2\,HgCl_2\,.\,(C_3H_5)_2S\,.\,2\,HgS + 2\,HgCl_2 + (C_3H_5)_2S$
$= 2\,C_2H_3Cl\,.\,3\,HgCl_2\,.\,(C_3H_5)_2S\,.\,3\,HgS + 2\,(C_3H_5)Cl.$

Wir haben in allen diesen Verbindungen das Radical Vinyl, sie werden immer reicher an Quecksilber, Schwefel und Chlor; sie stimmen in diesen Eigenschaften also vollkommen überein mit obigen Resultaten der Analyse; die Ergebnisse der Analyse passen jedoch auf keine einheitliche chemische Verbindung, es liegt also ein Gemenge verschie-

dener Verbindungen vor. Wenn nun aber alle diese Verbindungen sich bilden, so müssen wir auch folgern, dafs in dem krystallinischen Niederschlage nur die Doppelverbindung :

$$2\,C_3H_3Cl\,.\,HgCl_2\,.\,(C_3H_3)_2S\,.\,HgS$$

sein kann. Sie ist in absolutem Alkohol verhältnifsmäfsig leicht löslich, sie fällt aus verdünntem Alkohol krystallinisch aus.

Wir können mit grofser Wahrscheinlichkeit aus allen diesen Beobachtungen schliefsen, dafs die krystallinische Allylverbindung die analoge Constitution besitzt, also

$$2\,C_3H_5Cl\,.\,HgCl_2\,.\,(C_3H_5)_2S\,.\,HgS;$$

besonders zwingt dazu die vollständig übereinstimmende Bildungsweise und die vollkommen gleiche physikalische Beschaffenheit der Krystalle. Es liegt aber, wie wir sahen, bei den Allylverbindungen die gröfsere Neigung vor, Allylchlorid und die höheren Doppelverbindungen, welche mehr Quecksilber, Schwefel und Chlor enthalten, zu bilden als bei den Vinylverbindungen.

Ich kann nicht unterlassen der Vollständigkeit halber eine zweite Reaction anzuführen, welche ebenfalls dazu zwingt, obige Structurformel für die krystallinische Verbindung anzunehmen. Uebergiefst man nämlich dieselbe mit Kalilauge, so scheidet sich sofort Quecksilberoxyd aus, wodurch das Ganze gelb gefärbt wird. Nimmt man das gebildete Quecksilberoxyd durch Salpetersäure weg, so bleibt ein schneeweifser amorpher Körper zurück. Wäre nun der krystallinische Körper von der Structur :

$$(C_2H_3)_2S\,.\,HgCl_2 \text{ resp. } (C_3H_5)_2S\,.\,HgCl_2,$$

was sich ja der einfachen Constitution wegen u. s. w. sehr gut annehmen liefse, so müfste die ganze Verbindung zerfallen und sich Vinylsulfid resp. Allylsulfid entwickeln, was aber durchaus nicht der Fall ist. Da nun dieser weifse Körper zurückbleibt, so müssen wir uns für die andere Structur :

$$2\,C_2H_3Cl\,.\,HgCl_2\,.\,(C_2H_3)_2S\,.\,HgS$$

entscheiden.

Ziehen wir den Schlufs aus allen Beobachtungen und Analysen, so folgt daraus, dafs bei der Vereinigung von alkoholischen Lösungen von Vinylsulfid oder Allylsulfid mit Quecksilberchlorid ein krystallinischer Körper ausfällt von der Zusammensetzung :

$$2\,C_2H_3Cl\,.\,HgCl_2(C_2H_3)_2S\,.\,HgS \text{ resp.}$$

$$2\,C_3H_5Cl\,.\,HgCl_2(C_3H_5)_2S\,.\,HgS;$$

dafs ferner diese krystallinischen Verbindungen in geringerem oder höherem Mafse die Fähigkeit besitzen, in vollkommen analog constituirte Doppelverbindungen überzugehen, welche mehr Quecksilber, Schwefel und Chlor enthalten, indem gleichzeitig Vinylchlorid und Allylchlorid ausgeschieden wird.

2) *Darstellung des Allylsenföls und Vinylsenföls.*

Die von mir angenommene Constitution dieser Quecksilberverbindungen bildet so recht den Uebergang und die Erklärung für die Reactionen, um in die Sulfide oder ihre Salze die Schwefelcyangruppe einzuführen und Senföle darzustellen. Durch die Darstellung der Senföle aus den Quecksilberverbindungen wird die angenommene Structurformel geradezu gefordert. Alle Versuche, welche davon ausgingen, aus den Sulfiden direct Senföle darzustellen, scheiterten. Es gelang diese Darstellung Wertheim *) zuerst aus der durch Zusammenschmelzen der Quecksilberverbindung mit Rhodankalium, wobei gleichzeitig die Rhodangruppe in die isomere Schwefelcyangruppe übergeht. Eine Erklärung dieses Vorgangs finden wir nirgends; ich meine nun, dafs es die angenommene Structurformel ist, welche die beste Erklärung dafür liefert.

*) Diese Annalen **55**, 298.

Wenn die künstliche Darstellung des Allylsenföls darauf beruht, dafs man Alkylhaloïde mit Rhodankalium oder Rhodansilber behandelt, so erklärt sich sehr einfach ihre Darstellung gerade aus der Quecksilberverbindung, wenn wir annehmen, dafs in diesen Quecksilberverbindungen Allyl- resp. Vinylchlorid vorhanden ist; es wäre sonst unerklärlich, warum gerade mit diesen Verbindungen diese Umsetzung erfolgt. Der Verlauf der Reaction bei der Einwirkung dieser Körper auf einander, sowie die entstehenden Endproducte bestätigen durchaus diese Annahme.

Wird nämlich die Quecksilberverbindung des Allylsulfids $2\,C_3H_5Cl\,.\,2\,HgCl_2\,.\,(C_3H_5)_2S\,.\,2\,HgS$ trocken mit Rhodankalium zusammengerieben, so macht sich der charakteristische stechende Geruch des Allylsenföls bemerklich; erhitzt man das Gemenge bis auf circa 120°, so tritt unter Schmelzen des Rhodankaliums Schwärzung ein und beim Destilliren geht ein Gemenge von Allylsenföl und Schwefelallyl über. Der Rückstand in der Retorte besteht aus Schwefelquecksilber, Quecksilberchlorid, überschüssigem Rhodankalium und Chlorkalium. Die Bildung von Chlorkalium aber ist durch die Anwesenheit von Allylchlorid bedingt und die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich :

$$2\,C_3H_5Cl\,.\,2\,HgCl_2\,.\,(C_3H_5)_2S\,.\,2\,HgS + 2\,CNSK$$
$$= 2\,CSNC_3H_5 + HgCl_2 + (C_3H_5)_2S + 2\,HgS + 2\,KCl.$$

Hieraus erhellt, woher das zugleich überdestillirende Schwefelallyl rührt und woher die übrigen in der Retorte zurückbleibenden Verbindungen stammen. Würde das Senföl von einer Umsetzung mit Schwefelallyl, welches alsdann als solches in der Molekel der Quecksilberverbindung sein müfste, herstammen, so müfste sich im Rückstande der Retorte auch Schwefelkalium finden, was aber durchaus nicht der Fall ist; ebenso müfste man denn auch direct vom Allylsulfid aus zum Allylsenföl gelangen, was ebenfalls nicht der Wirklichkeit

entspricht; es mufs demnach Allylchlorid in der Quecksilberverbindung enthalten sein.

Auch das Vinylsulfid läfst sich nicht durch directe Umsetzung mit Rhodankalium oder Rhodansilber in Vinylsenföl verwandeln. Reibt man dagegen die krystallinische Quecksilberverbindung oder auch einen von den voluminösen Niederschlägen mit Rhodankalium in einer Schale zusammen, so ändert sich der Geruch sofort und ein stechender Geruch, wie jener des Allylsenföls tritt auf. Erhitzt man dieses Gemenge in einer Retorte, so sammeln sich schon bei 100° einige, allerdings sehr wenige Tropfen in der Vorlage an, welche neben dem stechenden Geruch denjenigen des Vinylsulfids zeigen. Erhitzen wir über 100°, so tritt hier Schwärzung ein, und es geht kein Oel weiter über.

Dieses verschiedene Verhalten der Quecksilbervinyl- und Allylverbindungen erklärt sich jedoch sehr leicht und allein aus dem Umstand, dafs ihre Schmelzpunkte bei verschiedenen Temperaturen liegen. Während der Schmelzpunkt der Vinylquecksilberverbindungen unter 100° liegt, schmelzen die Allylverbindungen bei circa 130°.

Da die Hauptmenge des Allylsenföls sich erst beim Schmelzpunkt des Rhodankaliums, der bei circa 120° liegt, bildet, die Vinylquecksilberverbindungen sich aber beim Erhitzen über 100° zersetzen, so sind sie beim Schmelzpunkt des Rhodankaliums, wo dessen Reactionsfähigkeit eigentlich erst beginnt, schon längst vollkommen zersetzt. Es folgt hieraus, dafs sich dabei nicht derartige Mengen von Vinylsenföl wie von Allylsenföl bilden können. Untersucht man aber den Rückstand in der Retorte, der sich bei 100° geschwärzt hat, so finden wir auch in ihm Schwefelquecksilber, Quecksilberchlorid, überschüssiges Schwefelcyankalium, Chlorkalium in Spuren und Zersetzungsproducte der Vinylquecksilberverbindung.

Aus dem veränderten Geruch beim Zusammenreiben mit Rhodankalium, der durchaus mit dem der Senföle identisch ist, sodann aus der Bildung des Chlorkaliums, ferner überhaupt aus den vollkommen gleichen Rückständen in der Retorte mit denjenigen bei der Darstellung des Allylsenföls, sowie schliefslich aus den überdestillirten geringen Mengen eines ätherischen Oels, welches neben dem Geruch des Vinylsulfids den des Senföls zeigt, und in welchem der Stickstoff qualitativ zweifellos nachgewiesen wurde, aus diesem allen ist zu folgern, dafs hier die Bildung von Vinylsenföl vor sich geht und dafs sonach in den Vinylquecksilberverbindungen ebenfalls Vinylchlorid vorhanden ist.

So haben wir auch in dieser Bildung der Senföle durch Zusammenwirken von Quecksilberverbindungen und Rhodankalium, besonders in der Bildung von Chlorkalium einen neuen Beweis für die Richtigkeit der für die Quecksilberverbindungen aufgestellten Constitutionsformeln.

Obgleich durch die Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Vinylsulfid Vinylchlorid gebildet wird, so läfst sich jedoch nicht umgekehrt das Vinylsulfid vollständig aus seiner Quecksilberverbindung regeneriren und rein darstellen. Im Allgemeinen sind überhaupt die Quecksilberverbindungen chemischen Agentien gegenüber ziemlich beständig. Verdünnte Säuren sind in der Kälte vollkommen ohne Einwirkung, mit Ausnahme der Haloïdwasserstoffsäuren, wobei Aufnahme derselben in die Molekel stattfindet und die doppelte Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen wahrscheinlich zum Theil aufgehoben wird. In der Wärme jedoch greifen auch verdünnte Säuren die Verbindung unter Zersetzung an. Concentrirte Salpetersäure oxydirt die Quecksilberverbindung schon in der Kälte, zum Theil unter Zurücklassung eines weifsen Körpers, der erst in der Wärme bei circa 80° vollkommen oxydirt wird zu Kohlensäure, Oxalsäure, Schwefelsäure und Quecksilberoxyd-

salzen. Verdünnte Alkalien scheiden Quecksilberoxyd aus, welches durch verdünnte Salpetersäure entzogen werden kann; die zurückbleibende weifse Verbindung wird auch dann durch kochende Alkalien nicht zersetzt.

3) *Platinverbindungen des Vinylsulfids.*

Zur Darstellung der Platinverbindungen des Vinylsulfids und Allylsulfids wurden alkoholische Lösungen von Platinchlorid und den Sulfiden angewendet; und zwar wurden letztere in dem gleichen Volumen absoluten Alkohols gelöst.

Setzt man vorsichtig zu einer alkoholischen Allylsulfidlösung von dieser Concentration alkoholische Platinchloridlösung, so tritt bei einem gewissen Verhältnifs der Lösungen eine Trübung ein; hält man jetzt inne mit dem Hinzufügen von Platinchloridlösung, so findet sich nach einiger Zeit am Boden des Gefäfses ein flockiger Niederschlag; man erhält ihn etwas schneller, wenn man beim Eintreten der Trübung vorsichtig etwas Wasser tropfenweise hinzusetzt. Vermischt man dagegen Platinchlorid und Allylsulfid in anderen Lösungsverhältnissen, oder vereinigt man sie zu schnell oder fügt über die Trübung hinaus noch Platinchlorid hinzu, oder wendet man endlich zu viel Wasser an, so tritt in allen vier Fällen ein Zusammenbacken des Niederschlags ein. Der bei dem oben erwähnten Verfahren entstandene Niederschlag wurde analysirt; ich erhielt genau dieselben Resultate, wie Wertheim, so dafs also die von ihm aufgestellte Formel mit Ausnahme ihrer Verdoppelung trotz ihrer Complicirtheit die richtige ist. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$9\,(C_3H_5)_2S + 4\,PtCl_4 = 2\,C_3H_5Cl\,.\,PtCl_4\,.\,3\,(C_3H_5)_2S\,.\,3\,PtS_2 + 10\,C_3H_5Cl.$$

Wenn auch in der anorganischen Chemie analoge Platindoppelverbindungen bis jetzt nicht bekannt sind, so treten doch bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff, besonders

auf kalte Platinsalzlösungen so charakteristische Reactionen wie Farbenveränderungen der Lösung und des Niederschlags hervor, dafs auch hier ohne Zweifel derartige Doppelverbindungen zwischen Chlorid und Sulfid vorauszusetzen sind. Andererseits werden wir durch die Existenz und aufserordentlich leichte Bildung der Doppelsalze zwischen Platinchlorid und den Chloriden der Alkalimetalle sowie den Alkylchloriden der organischen Chemie auf die leichte Umsetzung zwischen Platinchlorid und Allylsulfid unter Bildung von Allylchlorid geführt. Während sich diese bei der Quecksilberchlorid- und Allylchloridverbindung wegen ihrer leichten Löslichkeit in Alkohol sehr schwer beobachten läfst, gelingt es hier leichter, die Krystalle derselben zu erhalten und zu isoliren.

Auch Wertheim beobachtete in seiner Arbeit über das Knoblauchöl zu mehreren Malen einige goldglänzende Blättchen am Boden des Gefäfses und auch er hält sie für eine analoge Doppelverbindung zwischen Platinchlorid und Allylchlorid. Es gelang mir, sie zu isoliren und ihre vollkommene Identität in Bezug auf ihre krystallographischen Merkmale mit den anderen organischen Alkylchloridplatinchloridverbindungen unter dem Mikroscop festzustellen. Diese Bildung der Doppelchloridverbindung geht aber bei der Einwirkung von Platinchlorid auf Vinylsulfid noch viel leichter vor sich; bei geeignetem Verfahren bedeckt sich der ganze Boden des Gefäfses mit goldglänzenden Blättchen, welche zwischen dem übrigen feurig gelben Niederschlage zerstreut sind.

Es findet dabei folgende Umsetzung statt :

$$2\,(C_3H_5)_2S + PtCl_4 = 4\,C_3H_5Cl + PtS_2.$$

Dieses Platinsulfid bildet nun in statu nascendi mit dem überschüssigen Platinchlorid, Vinylsulfid und Vinylchlorid die oben angegebene Doppelverbindung.

Hält man die von mir angegebenen Verhältnisse der Lösungen genau inne, so wird bei der Einwirkung von Platin-

chlorid auf Allylsulfid ein feurig gelber Niederschlag erhalten, der amorph ist. Bei der geringsten Veränderung der Lösungsverhältnisse ändert sich auch die Zusammensetzung des Niederschlags. Der Niederschlag wird zuerst mit Alkohol mehrere Male ausgewaschen, um die goldglänzenden Blättchen zu entfernen, sodann mit Wasser. Da sein Schmelzpunkt bei circa 130° liegt, so läfst er sich im Wasserdampfbade trocknen.

Die Verbrennungen dieses Körpers wurden in reinem Sauerstoffstrom und, wegen des Schwefelgehalts, mit chromsaurem Blei ausgeführt. Die Analysen gaben folgende Resultate.

I. 0,513 g Substanz gaben 0,335 CO_2 und 0,116 H_2O.
II. 0,531 g „ „ 0,349 „ „ 0,121 „
III. 0,421 g „ hinterliefsen beim Glühen 0,203 Pt.
IV. 0,453 g „ liefsen zurück 0,219 Pt.

Die Chlor- und Schwefelbestimmungen wurden nach der Methode von Carius ausgeführt.

V. 0,581 g Substanz gaben nach Carius mit Salpetersäure oxydirt 0,309 AgCl und 0,762 $BaSO_4$.
VI. 0,562 g Substanz ebenso gaben 0,301 AgCl und 0,742 $BaSO_4$.

Hieraus berechnet sich die Formel $C_{24}H_{40}Cl_6Pt_4S_9$.

	Berechnet für $C_{24}H_{40}Cl_6Pt_4S_9$	Gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	17,94	17,81	17,92	—	—	—	—
H	2,49	2,51	2,53	—	—	—	—
Cl	13,27	—	—	—	—	13,16	13,25
Pt	48,35	—	—	48,22	48,34	—	—
S	17,94	—	—	—	—	18,01	18,13

Das Verhältnifs der Kohlenstoffatome zu den Wasserstoffatomen entspricht dem Allyl, so dafs die Formel zunächst so lautet :

$$(C_3H_5)_8Cl_6Pt_4S_9.$$

Wir haben analog der Quecksilberverbindung folgende Constitution und folgenden Vorgang :

$$9\,(C_3H_5)_2S + 4\,PtCl_4 = 2\,C_3H_5Cl\,.\,PtCl_4\,.\,3\,(C_3H_5)_2S\,.\,3\,PtS_2 + 10\,C_3H_5Cl.$$

Die Platinverbindung des Vinylsulfids ist ganz analog zusammengesetzt und bildet sich genau nach derselben Gleichung wie seine Quecksilberverbindung. Es ist mir jedoch niemals gelungen, diese Platinverbindung krystallinisch auszufällen, wie es bei der Quecksilberverbindung auf verschiedenen Wegen zu erreichen ist. Auch bei der stärksten Vergrößerung ist der Niederschlag stets amorph, und es scheint demnach diese Verbindung krystallinisch nicht zu existiren.

Fügt man zu der mit einem gleichen Volum Alkohol verdünnten Lösung von Vinylsulfid eine alkoholische Lösung von Platinchlorid im Ueberschufs, so fällt, wenn man jetzt äufserst vorsichtig Wasser hinzusetzt, bis gerade eine wolkige Trübung eintritt, beim Stehenlassen nach mehreren Tagen ein flockiger Niederschlag von feurig gelber Farbe zu Boden. Derselbe ist untermischt mit goldglänzenden Schüppchen von Krystallen; um ihn von diesen zu befreien, filtrirt man ab und zieht den Niederschlag mehrere Male mit warmem Alkohol aus, wodurch jene Kryställchen mit dem überschüssigen Platinchlorid entfernt werden. Nachdem man ihn dann mit Wasser wiederholt ausgewaschen hat, trocknet man ihn unter der Luftpumpe.

Die so dargestellte Platinverbindung ist ein feurig gelbes Pulver, in Wasser, Alkohol, Aether, überhaupt in jedem Lösungsmittel unlöslich; ihr Schmelzpunkt liegt bei circa 93°; höher erhitzt zersetzt sie sich vollständig unter Entwicklung von lauchartig unangenehm riechenden Dämpfen; zurück bleibt schliefslich metallisches Platin. Alkalien sind ohne Einwirkung; ebenso wirken selbst starke Säuren erst allmählich unter Oxydation auf ihn ein.

Die Analysen wurden auf gleiche Weise wie die der Platinallylverbindungen ausgeführt :

I. 0,523 g Substanz gaben 0,295 CO_2 und 0,093 H_2O.
II. 0,541 g „ „ 0,309 „ „ 0,098 „

III. 0,212 g Substanz hinterliefsen 0,0893 Pt.

IV. 0,2165 g „ „ 0,0905 „

V. 0,432 g gaben nach der Methode von Carius behandelt 0,528 AgCl und 0,321 $BaSO_4$.

VI. 0,448 g ebenso gaben 0,551 AgCl und 0,332 $BaSO_4$.

Hieraus ergiebt sich die Formel $C_{12}H_{18}Cl_8Pt_2S_3$.

	Berechnet für $C_{12}H_{18}Cl_8Pt_2S_3$	Gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	15,47	15,38	15,58	—	—	—	—
H	1,93	1,98	2,01	—	—	—	—
Cl	30,50	—	—	—	—	30,19	30,43
Pt	41,78	—	—	42,12	41,80	—	—
S	10,31	—	—	—	—	10,21	10,18

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sind hier im Verhältnifs von 2 : 3 wie im Radical Vinyl vorhanden.

Ziehen wir ferner in Betracht, dafs, wenn sich der feurig gelbe Niederschlag einmal abgesetzt hat, alle Behandlungen desselben äufserst schnell erfolgen müssen; dafs sofort mit dem Auswaschen begonnen werden mufs, wenn die goldglänzenden Blättchen sich zeigen, dafs nämlich, wenn man anders verfährt, sofort äufserst lebhafte Gasentwicklung eintritt, indem gleichzeitig $PtCl_4 . 2\,C_2H_3Cl$ gebildet wird; so wird man, wenn aufserdem auf die Analysen der später entstehenden Platinvinylverbindungen, welche sämmtlich mehr Platin und Schwefel aufweisen, Rücksicht genommen wird, aufser Zweifel sein, dafs wir es auch schon in der zuerst entstehenden Platinvinylverbindung mit einer Doppelverbindung zwischen Chlorid und Sulfid zu thun haben, dafs also die Reaction nach folgender Gleichung vor sich geht :

$$3\,(C_2H_3)_2S + 2\,PtCl_4 = 4\,C_2H_3Cl . PtCl_4 . (C_2H_3)_2S . PtS_2$$

und dafs nicht eine einfache Aneinanderlagerung $3\,(C_2H_3)_2S . 2\,PtCl_4$ stattfindet.

Diese Wechselwirkung zwischen Platinchlorid und Vinylsulfid spricht sich in der starken Gasentwicklung von Vinyl-

chlorid aus, erkennbar an seinem charakteristischen Geruch — abgesehen davon, dafs jede andere Gasentwicklung überhaupt ausgeschlossen ist, — und in dem Zusammenbacken des Niederschlags, wenn wir *zu schnell* Platinchlorid u. s. w. hinzufügen. Es ist bekannt, dafs die Chloride, Bromide u. s. w. der ungesättigten Alkylene in hohem Grade die Eigenschaft besitzen sich zu polymerisiren und harzartige Körper zu bilden. Wenn wir nun Platinchlorid sofort in grofsen Mengen zu Vinylsulfid hinzufügen, so bildet sich eine Doppelverbindung, welche mehr Platin und Schwefel enthält, indem grofse Mengen von Vinylchlorid ausgeschieden werden, welche sich sofort, namentlich im Sonnenlicht, zu einer harzartigen Masse polymerisiren und so das Zusammenbacken des Niederschlags bewirken. Es ist diese polymere Modification schwierig in kaltem Alkohol, leichter in warmem löslich. Die Analyse einer derartigen zusammenbackenden Platinverbindung giebt auch entsprechend mehr Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff. Wertheim schrieb dieses Zusammenkleben bei der Allylverbindung der Platinverbindung selbst zu; aber auch bei ihr ist der Grund ohne Zweifel in der Polymerisation des schnell entstehenden Allylchlorids zu sehen.

Es geht sowohl bei der Quecksilber- als bei der Platinverbindung des Vinylsulfids während ihrer Entstehung die Reaction glatt vor sich:

$$2\,(C_2H_3)_2S + 2\,HgCl_2 = 2\,C_2H_3Cl\,.\,HgCl_2\,.\,(C_2H_3)_2S\,.\,HgS,$$
$$3\,(C_2H_3)_2S + 2\,PtCl_4 = 4\,C_2H_3Cl\,.\,PtCl_4\,.\,(C_2H_3)_2S\,.\,PtS_2.$$

Bei dem Allylsulfid ist die Neigung vorhanden, sofort Doppelverbindungen zu bilden, welche mehr Schwefel und Platin enthalten, während diese Verbindungen beim Vinylsulfid erst bei längerem oder kürzerem Stehen der ursprünglichen Verbindung hervorgebracht werden.

Es bleibt noch übrig zu untersuchen, welche Einwirkung Schwefelammonium und Schwefelalkalien auf diese Platin-

doppelverbindungen haben. Wenn nämlich wirklich eine Doppelverbindung zwischen Chlorid und Sulfid vorliegt, so läfst sich annehmen, dafs durch Schwefelammonium derselben das Platinchlorid zunächst unter Bildung von Platinsulfid, welches sich seinerseits wiederum in überschüssigem Schwefelammonium auflöst, entzogen werden kann. Würde dagegen einfach eine Doppelverbindung zwischen den Allylsulfiden und Platinchlorid, also für Vinylsulfid :

$$3\,(C_2H_3)_2S\,.\,2\,PtCl_4$$

vorliegen, so würde das Molecul ganz zerfallen müssen unter Entstehung von Alkylsulfid; auf keinen Fall könnte ferner bei dieser Auffassung der Verbindungen sich bei der Behandlung mit Schwefelammonium Platinsulfid gebunden an Schwefelammonium in Auflösung befinden.

Lassen wir Schwefelammonium auf die Platinvinylverbindung einwirken, so verändert sich der feurig gelbe Niederschlag in einen dunkelbraunen, und in Lösung befindet sich Platinsulfid gebunden an Schwefelammonium. Die chemische Untersuchung des Niederschlags zeigt, dafs er analog der durch Einwirkung von Schwefelammonium auf die Platinallylverbindung erhaltenen dunkelbraunen Verbindung, welche von **Wertheim** ebenfalls untersucht wurde, frei ist von Chlor. Es folgt hieraus, dafs der zurückbleibende dunkelbraune Niederschlag eine Doppelverbindung zwischen Vinylsulfid und Platinsulfid ist, entsprechend folgender Umsetzung :

$$4\,C_2H_3Cl\,.\,PtCl_4\,.\,(C_2H_3)_2S\,.\,PtS_2 + 4\,(NH_4)_2S$$
$$= 4\,C_2H_3Cl + 4\,NH_4Cl + PtS_4(NH_4)_4 + (C_2H_3)_2S\,.\,PtS_2.$$

Diese Folgerung wird durch die Analysen bestätigt.

I. 0,421 g der Substanz gaben 0,216 CO_2 und 0,071 H_2O.
II. 0,434 g „ „ „ 0,225 „ „ 0,075 „
III. 0,412 g „ „ hinterliefsen beim Glühen 0,233 Pt.
IV. 0,434 g „ „ lieferten ebenso 0,246 Pt.
V. 0,435 g „ „ gaben 0,889 $BaSO_4$.
VI. 0,439 g „ „ „ 0,903 „

Hieraus berechnet sich die Formel $C_4H_6PtS_3$.

	Berechnet für $C_4H_6PtS_3$	Gefunden					
		I	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	13,95	14,00	14,14	—	—	—	—
H	1,74	1,87	1,92	—	—	—	—
Pt	56,40	—	—	56,55	56,68	—	—
S	27,91	—	—	—	—	28,07	28,25.

Da wir nun diese Verbindung aus der Platinvinylverbindung $4\,C_2H_3Cl\,.\,PtCl_4\,.\,(C_2H_3)_2S\,.\,PtS_2$ dargestellt haben, so folgt daraus, dafs das einfachste Verhältnifs $C_4H_6PtS_3$ vorliegt und damit die Doppelverbindung $(C_2H_3)_2S\,.\,PtS_2$.

Wir sehen in dieser Reaction des Schwefelammoniums einen neuen Beweis für die Richtigkeit der Annahme, dafs eine Doppelverbindung zwischen Chlorid und Sulfid in der ursprünglichen Platinvinylverbindung vorliegt, und nicht die einfache Aneinanderlagerung

$$3\,(C_2H_3)_2S\,.\,2\,PtCl_4\,;$$

diese Verbindung würde und könnte keinen Rückstand bei Einwirkung von Schwefelammonium hinterlassen.

4) *Silberverbindungen des Allyl- und Vinylsulfids.*

Fügt man zu einer Lösung von Allylsulfid im gleichen Volumen absoluten Alkohol vorsichtig eine gesättigte Lösung von Silbernitrat, so tritt, wenn das richtige Verhältnifs der Mengen inne gehalten und nicht überschritten wird, eine Ausscheidung von prismatischen Krystallen ein, welche lange Nadeln bilden.

Dieser Niederschlag ist von verschiedenen Chemikern untersucht worden und es finden sich verschiedene Angaben über seine Zusammensetzung. In den letzten Jahren ist jedoch seine Constitution genauer erkannt und die Formel $(C_3H_5)_2S\,.\,2\,AgNO_3$ allgemein angenommen worden. Auch

Wertheim *) hat sich mit der Untersuchung dieses Körpers gelegentlich seiner Arbeit über das Knoblauchöl näher beschäftigt, ist jedoch zu anderen Resultaten gelangt; er hat nämlich 1 Atom Schwefel in der Molekel vollkommen übersehen und dafür 2 Atome Sauerstoff in Anrechnung gebracht.

Die Erklärung dieses Irrthums ist nun darin zu suchen, dafs jedenfalls von den anderen Chemikern mit künstlichem Allylsulfid gearbeitet worden ist, während Wertheim in seiner Arbeit sagt, man könne zur Darstellung der Metallverbindungen des Allylsulfids Oel anwenden, welches aus dem Rohöl abgedunstet wäre, ohne vorher mit Kalium behandelt zu sein. Hierin begeht er nun einen sehr grofsen Fehler, da dieses gelb gefärbte Destillat aufser Allylsulfid noch andere Verbindungen enthält, deren Reactionen mit Silbernitrat ihn zu den falschen Schlüssen verleiteten.

Bei der Anwendung dieses Oels erhält man nämlich auf Zusatz von Silbernitrat einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber; diesen Niederschlag führt Wertheim zurück auf die gegenseitige Wechselwirkung zwischen Allylsulfid und Silbernitrat, indem einerseits Schwefelsilber, andererseits Allyloxyd gebildet werde; dieses Allyloxyd gehe nun weiterhin eine Verbindung mit Silbernitrat ein, welche den krystallinischen Niederschlag bilde. Unter solchen Umständen konnte er allerdings keinen Schwefel in der Verbindung voraussetzen, und da das Atomgewicht eines Atoms Schwefel soviel beträgt als das Gewicht zweier Atome Sauerstoff, so nahm er für das an hundert pC. Fehlende 2 Atome Sauerstoff an. Er begründet diese seine Ansicht, dafs eine Doppelverbindung zwischen Allyloxyd und Silbernitrat bestehe, damit, dafs er sagt, es befinde sich dieses Allyloxyd im Rohöl und werde demselben durch Kalium entzogen, und so bilde das Rohöl

*) Diese Annalen **51**, 309.

wegen der Anwesenheit dieses Körpers obige Doppelverbindung schneller und leichter.

Wie wir nun schon früher gezeigt haben, ist es unmöglich, dafs Kalium auf wasserfreies Allyloxyd einwirkt; es kann deshalb auch nicht durch Kalium entfernt werden. Die Fällung des Schwefelsilbers beruht aber auf dem Umstande, dafs sich in allen gefärbten Destillaten des Rohöls Polysulfide finden; diese Polysulfide nun sind im Stande ihren Schwefel bis auf ein Atom bei ihrer Vereinigung mit Silbernitrat abzugeben; vollkommen farbloses reines Allylsulfid scheidet mit Silbernitrat kein Schwefelsilber aus.

Das Rohöl sowohl wie die gelb gefärbten, also die noch nicht mit Kalium behandelten Destillate des ätherischen Oels von Allium ursinum scheiden beim Versetzen mit Silbernitrat zuerst ebenfalls schwarzes Schwefelsilber aus, sodann einen weifsen Niederschlag, also vollkommen analog den gefärbten Oelen von Allium sativum. Wird dagegen mit Kalium behandeltes farbloses reines Vinylsulfid angewandt, so fällt bei vorsichtigem Verfahren auf Zusatz von alkoholischem Silbernitrat ein Niederschlag von rein weifser Farbe; derselbe wird jedoch in den seltensten Fällen deutlich krystallisirt erhalten, sondern meist als ein flockiger schwerer Niederschlag. In trocknem Zustande stellt er ein zartes, weifses schweres Pulver dar, dessen Zusammensetzung vollkommen analog jener der Allylsulfidverbindung ist. Da der Schmelzpunkt der Vinylverbindung jedoch schon bei circa 87° liegt, so mufste sie lange Zeit hindurch unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet werden.

I. 0,433 g Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegter Kupferspirale verbrannt gaben 0,185 CO_2 und 0,063 H_2O.

II. 0,456 g Substanz ebenso gaben 0,189 CO_2 und 0,066 H_2O.

III. 0,385 g „ nach Dumas verbrannt gaben 22,6 cbcm Stickstoff bei 16° und 761 mm Druck.

IV. 0,415 g Substanz ebenso gaben 24,2 cbcm Stickstoff bei 18° und 759 mm Druck.

V. 0,345 g Substanz gaben nach Carius 0,232 AgCl und 0,187 $BaSO_4$.

VI. 0,323 g Substanz ebenso gaben 0,218 AgCl und 0,179 $BaSO_4$.

Hieraus berechnet sich die Formel $C_4H_6S \cdot 2\,AgNO_3$.

	Berechnet für $C_4H_6S \cdot 2\,AgNO_3$	Gefunden						
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel
C	11,27	11,65	11,30	—	—	—	—	11,47
H	1,41	1,62	1,61	—	—	—	—	1,61
S	7,51	—	—	—	—	7,44	7,61	7,50
Ag	50,70	—	—	—	—	50,61	50,80	50,70
N	6,57	—	—	6,85	6,75	—	—	6,80
O	22,54	—	—	—	—	—	—	21,92
	100,00							100,00.

Für die vorstehende Formel der Silberverbindung sprechen allerdings mehrere Reactionen, doch läfst sie sich auch noch anders auffassen und zwar als eine Doppelverbindung zwischen Nitrat und Sulfid analog den Quecksilber- und Platindoppelverbindungen; doch liegt hier kein so zwingender Grund vor wie dort; es würde dann die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen :

$$2\,(C_2H_3)_2S + 4\,AgNO_3 = 2\,(C_2H_3)NO_3 \cdot 2\,AgNO_3(C_2H_3)_2S \cdot Ag_2S.$$

Wir beobachten allerdings bei dem Zusammenbringen der alkoholischen Lösungen keine Gasentwicklung von salpetersauren Vinylester, aber dieser Umstand kann darauf beruhen, dafs derselbe bei gewöhnlicher Temperatur nicht gasförmig ist wie die Ester der Salzsäure, sondern sich in den alkoholischen Flüssigkeiten auflöst. Die zuletzt ausgesprochene Auffassung der Verbindung würde uns der Wertheim'schen Ansicht näher bringen. Jedenfalls bietet die einfache Structur $(C_2H_3)_2S \cdot 2\,AgNO_3$ eine vollkommene Analogie mit der entsprechenden Allylverbindung $(C_3H_5)_2S \cdot 2\,AgNO_3$.

Behandelt man die Vinylverbindung mit Wasser, so tritt allmählich eine Gelbfärbung derselben ein, deren

Grund sich nicht mit Gewifsheit ermitteln liefs. Jedenfalls findet nach längerer Zeit allmähliche Zersetzung statt, indem sich an der Oberfläche ölige Tropfen von Vinylsulfid ansammeln, während der ganze Niederschlag verschwindet. Unter dem Mikroscop besteht die Vinylsilberverbindung analog der Platinverbindung aus lauter sehr kleinen Blättchen, deren Ecken abgestumpft erscheinen; ob hier wirklich ein krystallinisches Gefüge vorliegt, liefs sich nicht feststellen, da der Niederschlag in keinem Lösungsmittel löslich ist, also auch aus keinem krystallisirt erhalten werden kann.

Einwirkung der Halogene auf Vinylsulfid.

Es ist bereits bemerkt worden, dafs Chlor auf das Rohöl und die gelb gefärbten Destillate unter Violettfärbung einwirkt und schliefslich dieselben zersetzt. Ein gleiches Verhalten zeigt das Chlor dem farblosen Vinylsulfid gegenüber. Jod ist auf alle Oele von sehr schwacher und kaum wahrnehmbarer Wirkung. Dagegen reagirt Brom ganz vorzüglich auf Vinylsulfid.

Fügt man zu Vinylsulfid tropfenweise Brom, so findet unter lebhafter Wärmeentwickelung, welche sich bis zur Entzündung des Oels steigern kann, Absorption des Broms statt, ohne dafs es substituirend auf das Vinylsulfid einwirkt, da nicht eine Spur von Bromwasserstoff bemerkt werden konnte. Allmählich läfst die Einwirkung des Broms an Intensität nach, und man mufs die Absorption schliefslich durch Erwärmung unterstützen. Es tritt sodann ein Zeitpunkt ein, wo das Brom überhaupt nicht mehr absorbirt wird, sondern wo es substituirend wirkt, was durch die Bildung von Bromwasserstoff leicht nachgewiesen werden kann. Nach vielen zeitraubenden Versuchen führte nachstehendes Verfahren am besten zum Ziel.

Zu 1 Molgew. Vinylsulfid, welches sich unter luftdichtem

Verschlufs in einem Kölbchen mit einem Tropftrichter befindet, läfst man 3 Molgw. Brom mit einem ganz geringen Ueberschufs tropfenweise zufliefsen. Wenn man zum Schlufs etwas erwärmt, so wird ein vollkommen farbloses, zäh dickflüssiges Oel erhalten, dessen Geruch an den des Vinylsulfids erinnert, und dessen Siedepunkt bei circa 195° liegt; jedoch tritt beim Sieden theilweise Zersetzung ein.

I. 0,463 g dieses Oeles mit chromsaurem Blei und vorgelegter Kupferspirale verbrannt gaben 0,141 CO_2 und 0,047 H_2O.

II. 0,475 g Oel ebenso gaben 0,144 CO_2 und 0,047 H_2O.

III. 0,342 g nach der Methode von Carius oxydirt gaben 0,678 AgBr und 0,143 $BaSO_4$.

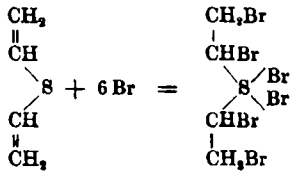
IV. 0,353 g ebenso gaben 0,704 AgBr und 0,150 $BaSO_4$.

Hieraus berechnet sich die Formel $C_4H_6SBr_6$.

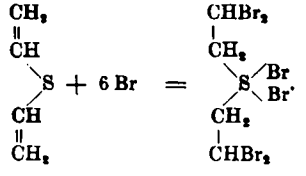
	Berechnet für $C_4H_6SBr_6$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	8,48	8,30	8,27	—	—
H	1,06	1,13	1,10	—	—
S	5,65	—	—	5,74	5,84
Br	84,81	—	—	84,36	84,86.

Da die Substanz nicht unzersetzt siedet, so kann die Dampfdichtebestimmung keinen Aufschlufs über die vorstehende Formel geben. Für dieselbe spricht die bei der Darstellung verbrauchte Menge Brom, der Siedepunkt von 195° und das Fehlen jeder Bromwasserstoffentwickelung. Unter solchen Umständen kann nur eine einfache Addition des Broms und der Uebergang der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome in die einfache stattgefunden haben.

Wir haben es daher hier mit der für Alkylsulfide charakteristischen Bromverbindung des Vinyls zu thun, in welcher der zweiwerthige Schwefel in vierwerthigen übergegangen ist. Wir haben jetzt zwei Möglichkeiten; entweder geht die Reaction nach der Gleichung vor sich :



oder :



Es erfolgt aber wahrscheinlich die Umsetzung nach der zweiten Gleichung, weil sich der bereits an den negativen Schwefel gebundene Kohlenstoff nicht noch mit dem stark negativen Brom zu verbinden pflegt, sondern in einem solchen Falle stets eine moleculare Umlagerung beobachtet wird; es wird vielmehr nach aller Erfahrung dem betreffenden Kohlenstoffatom, welches schon an negative Gruppen oder Elemente gebunden ist, die Fähigkeit ertheilt, stark positive Radicale oder sogar Elemente aufzunehmen. Jedenfalls, wie dem auch sein mag, erhalten wir einen vollkommen gesättigten Körper, d. h. einen Körper mit einfacher Kohlenstoffbindung von der Zusammensetzung :

$$(C_2H_3Br_2)_2SBr_2.$$

Ziehen wir nunmehr den für die Natur des farblosen ätherischen Oels von Allium ursinum aus diesen Reactionen des Broms sich ergebenden Schlufs, so folgt, einmal, dafs es ein Sulfid ist — die so charakterische Anlagerung von zwei Atomen Brom spricht durchaus dafür —, sowie dafs es ein ungesättigtes Sulfid ist, da vier Atome Brom direct aufgenommen werden, ohne dafs Substitution eintritt. Diese beiden Thatsachen neben einander zusammen mit der Analyse und Dampfdichte des ätherischen Oels können uns nicht im Zweifel

darüber lassen, dafs der von 99 bis 103° überdestillirende Antheil identisch ist mit dem Vinylsulfid.

Oxydationsreactionen des Vinylsulfids.

Es wurde sowohl das Rohöl als auch dessen verschiedene Fractionen, sowie schliefslich das reine Vinylsulfid selbst der Oxydation unterworfen; und zwar verwendete man als Oxydationsmittel verdünnte und concentrirte Salpetersäure, übermangansaures Kalium und Chromsäurelösung. Alle Fractionen der Destillate lieferten im Wesentlichen dieselben Resultate, und soweit diese negativ waren, gewährten sie einen besseren Einblick in die Constitution der vorliegenden Oele als die positiven.

Das Rohöl und die gelb gefärbten Destillate schieden in allen Fällen Schwefel aus, während bei der Oxydation von reinem Vinylsulfid kein Schwefel niederfällt; ein neuer Beweis dafür, dafs in den gefärbten Oelen mit dem Radical Vinyl mehrere Atome Schwefel verbunden, dafs also Polysulfide vorhanden sind.

Man läfst durch das Rohr des Rückflufskühlers vorsichtig tropfenweise Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,4 zufliefsen; die Zersetzung ist eine überaus stürmische; jeder einfallende Tropfen wird sofort reducirt, das vorher farblose Oel wird intensiv roth gefärbt, eine Färbung, welche von der Auflösung der Stickstoffoxyde im Oel herrührt. Dabei findet eine lebhafte Entwicklung von Kohlensäure statt. Allmählich wird dann die Einwirkung schwächer und schliefslich geht sie nur noch unter gleichzeitiger Erwärmung vor sich.

Fügt man nun so lange Salpetersäure hinzu, als noch eine Gasentwicklung stattfindet, so erhält man als Endproduct eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche, wie fast immer die Oxydationsproducte der ätherischen Oele mit Salpetersäure beim Verdünnen mit Wasser einen harzartigen klebrigen

Körper abscheidet, allerdings hier nur in äufserst geringen Mengen. Auch Wertheim erhielt einen ähnlichen Körper bei der Oxydation des Knoblauchöls. Entfernt man denselben, so läfst sich in dem Filtrat Schwefelsäure nachweisen. Es ist diese Schwefelsäure ein deutliches Zeichen dafür, dafs das Molecul des Vinylsulfids vollkommen zersetzt ist, aber auch dafür, dafs hier ein ungesättigtes Sulfid vorliegt. Denn alle gesättigten Schwefelverbindungen, welche hier in Betracht kommen, seien es Mercaptane oder Sulfide, geben bei der Oxydation mit Salpetersäure Sulfonsäuren, Sulfoxyde resp. Sulfone, indem sich ein oder zwei Atome Sauerstoff direct an Schwefel anlagern, wobei ähnlich wie bei den Bromadditionsproducten der zweiwerthige Schwefel in vierwerthigen resp. sechswerthigen übergeht, während die beiden anderen Affinitäten des Schwefels an Radicale gebunden sind. Bei allen ungesättigten Verbindungen gilt aber bei den Oxydationen das Gesetz, dafs die Oxydation zuerst da eintritt, wo die doppelte Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen stattfindet, indem das Molecul an dieser Stelle zerstört wird; für den vorliegenden Fall folgt daraus, dafs die ungesättigten Sulfide bei der Oxydation keine Sulfonsäuren oder Sulfone liefern, sondern dafs unter vollständiger Zerstörung des Moleculs der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt wird. Es konnten auch in vorliegendem Falle durchaus keine Sulfonsäuren oder Sulfone nachgewiesen werden.

Neben der Schwefelsäure findet sich ferner Oxalsäure. Um sodann eventuell vorhandene flüchtige Säuren oder überhaupt flüchtige Oxydationsproducte nachzuweisen, wurden nach Entfernung der überschüssigen Salpetersäure die Oxydationsproducte mit Wasserdämpfen destillirt. Es wurde kein flüchtiges Oxydationsproduct erhalten. Wir haben also bei der Oxydation des reinen farblosen ätherischen Oels von Allium

ursinum mit Salpetersäure nur Kohlensäure, Oxalsäure und Schwefelsäure erhalten.

Auch bei der Oxydation mit *Kaliumpermanganat* konnte beim Rohöl und bei den gelb gefärbten Destillaten eine Ausscheidung von Schwefel wahrgenommen werden. Da die Einwirkung dieses Oxydationsmittels eine mäfsige war, so wurde in einer geräumigen Kochflasche unter Anwendung einer nicht zu concentrirten Lösung von übermangansaurem Kalium und unter Erwärmen oxydirt, so lange die rothe Farbe noch verschwindet. Man erhält so die entstandenen Oxydationsproducte alle an Kalium gebunden. Untersucht man nämlich den Niederschlag der Manganoxyde durch Ausziehen mit Alkohol und Aether auf ein in Wasser etwa unlösliches Product, so hinterbleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels kein Rückstand.

Ebensowenig waren flüchtige Oxydationsproducte, aufser Kohlensäure, vorhanden, dagegen wurde auch hier Schwefelsäure und Oxalsäure leicht nachgewiesen. Wir erhalten daher bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat dieselben Oxydationsproducte wie mit Salpetersäure.

Die Oxydation mit *Chromsäurelösung* gab ganz analoge Resultate.

Durch alle diese Oxydationsmittel wurde das Vinylsulfid direct zu Kohlensäure, Oxalsäure und Schwefelsäure oxydirt; das einzige Oxydationsmittel, welches das Molecul nicht ganz zerstört, haben wir im feuchten Silberoxyd kennen gelernt; durch dasselbe wird zunächst eine Oxydation zu Aldehyd, sodann zu Essigsäure herbeigeführt. Diese Oxydation mit feuchtem Silberoxyd gewährt einen directen Einblick in die Constitution des Moleculs, während obige Oxydationsmittel besonders zeigen, dafs wir es mit einem ungesättigten Sulfide zu thun haben.

Zusammenstellung der Resultate.

1) Das Oleum Allii ursini besteht der Hauptmenge nach aus Vinylsulfid; daneben findet sich in demselben ein Polysulfid des Radicals Vinyl und in ganz geringen Mengen ein Mercaptan und ein Aldehyd.

2) Bei der Einwirkung von metallischem Kalium auf das Rohöl erhält man reines Vinylsulfid.

3) Das Vinylsulfid $(C_2H_3)_2S$ ist ein bei 101° siedendes, leicht sich verflüchtigendes Oel vom specifischen Gewicht 0,9125, von einem Geruch, der dem des Allylsulfids ähnlich, aber doch deutlich von demselben zu unterscheiden ist.

4) Das Vinyloxyd $(C_2H_3)_2O$ wird erhalten durch Behandlung von Vinylsulfid mit trockenem Silberoxyd und siedet bei circa 39°.

5) Durch feuchtes Silberoxyd wird Vinylsulfid nach und nach oxydirt; zunächst entsteht Vinylalkohol C_2H_3OH, der sich sofort in den isomeren Acetaldehyd umlagert; dieser wird unter Bildung eines Silberspiegels zu Essigsäure oxydirt.

6) Das Vinylsulfid giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure, Kaliumpermanganat und Chromsäurelösung keine Sulfone, sondern wird zu Kohlensäure, Oxalsäure und Schwefelsäure oxydirt.

7) Das Vinylsulfid giebt mit Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Silbernitrat analog dem Allylsulfid Niederschläge, welche zum Theil krystallinisch sind.

8) Die Umsetzung bei der Vereinigung alkoholischer Lösungen von Vinylsulfid und Quecksilberchlorid gehen nach folgender Gleichung vor sich :

$$2(C_2H_3)_2S + 2HgCl_2 = 2C_2H_3Cl . HgCl_2 . (C_2H_3)_2SHgS,$$

diese Verbindung liefse sich auffassen als $(C_2H_3)_2S . HgCl_2$, wogegen aber die Reactionen sprechen.

9) Die Umsetzung zwischen Vinylsulfid und Platinchlorid in alkoholischen Lösungen erfolgt nach der Gleichung :

$$3(C_2H_3)_2S + 2PtCl_4 = 4C_2H_3Cl . PtCl_4(C_2H_3)_2S . PtS_2.$$

10) Mit Silbernitrat setzt sich Vinylsulfid nach folgender Gleichung um :

$$(C_2H_3)_2S + 2\,AgNO_3 = (C_2H_3)_2S \,.\, 2\,AgNO_3.$$

11) Die Halogenwasserstoffsäuren und die Halogene werden vom Vinylsulfid absorbirt; mit Brom wird folgende Verbindung gebildet :

$$(C_2H_3Br_2)_2SBr_2.$$

12) Bei der Einwirkung von Rhodankalium auf die Quecksilberverbindung des Vinylsulfids entsteht das Vinylsenföl :

$$C_2H_3NCS.$$

Breslau, Laboratorium des Professor Poleck.

Ueber die Constitution der selenigen Säure;

von *A. Michaelis* und *B. Landmann**).

(Eingelaufen den 6. Juli 1887.)

Bei den Versuchen zur Erforschung der Constitution anorganischer Verbindungen hat sich in neuerer Zeit immermehr die Wichtigkeit organischer Derivate dieser Verbindungen für den genannten Zweck ergeben. Wir erinnern nur an die interessanten Untersuchungen Jörgensens**) über die Constitution der Platinbasen durch Einführung von Pyridin an Stelle von Ammoniak, an den Beweis der Pentavalenz des

---

*) Vgl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 656 und „Ueber die Constitution der selenigen Säure und die Einwirkung phenylirter Sauerstoff- und Chlorverbindungen des Phosphors auf einander", Inaugural-Dissertation Freiburg 1881. Diese Abhandlung wurde schon vor längerer Zeit und zwar wesentlich im chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Karlsruhe ausgeführt und von mir später in Aachen durch einige Versuche vervollständigt.
Michaelis.

) Journ. f. prakt. Chem. [2] **33, 489.