

Ausscheidung von *o*-Oxybenzalacetophenon beobachtete ich dabei nicht —, filtrirt und durch Einleiten von Kohlendioxyd das entstandene *o*-Oxybenzalacetophenon in gelblichen Krystallblättchen gefällt¹⁾, die, auf Thon getrocknet, bei 150° schmolzen; die oben genannten Autoren fanden für die durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigte Verbindung den Schmp. 153—155°.

1 g Oxybenzalacetophenon wurde in üblicher Weise mit Diazobenzol gekuppelt; das Natriumsalz der Azoverbindung, das sich bei der Reaction mit viel Harz vermischt abschied, wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kaltem, verdünntem Alkohol gereinigt, dann durch Essigsäure zerlegt. Aus dem immer noch mit viel Harz gemengten Niederschlag wurde durch weiteres Reinigen eine Substanz erhalten, die sich durch Aussehen, Löslichkeit und Schmelzpunkt als identisch mit dem auf die andere Weise gewonnenen Benzolazosalicylidenacetophenon erwies.

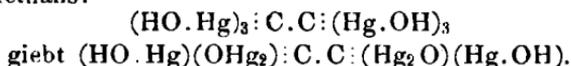
Ich bin mit Hrn. Bolser zusammen beschäftigt, diese Verbindung nach verschiedener Richtung etwas eingehender zu studiren. Wir beabsichtigen, auch andere Oxyazoaldehyde darzustellen und in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen, und hoffen, in einiger Zeit Weiteres über ihre Ergebnisse berichten zu können.

215. K. A. Hofmann: Ueber das Mercarbid $C_2Hg_6O_4H_2$.

[Mittheilung aus d. chem. Lab. d. kgl. Academie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 28. April.)

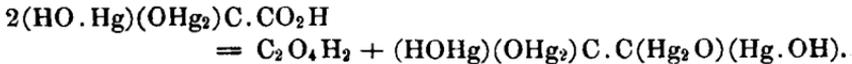
Wie ich vor längerer Zeit in diesen Berichten²⁾ veröffentlicht habe, entsteht aus gelbem Quecksilberoxyd beim Kochen mit wässrig-alkoholischer Kali- oder Natron-Lauge eine Base von der Zusammensetzung $C_2Hg_6O_4H_2$. Aus der Existenz des sehr beständigen Chlorids, $C_2Hg_6Cl_6$ ³⁾, folgt ohne Weiteres, dass alle Quecksilberatome an Kohlenstoff gebunden sind; die allerdings sehr schwierige Zersetzung mit Hydrazinhydrat in der Hitze lieferte Aethan⁴⁾, woraus sich für das Chlorid die Constitution $Cl_3Hg_3:C:C:Hg_3Cl_3$ ergibt. Die Base lässt sich aus diesem Chlorid regeneriren, weshalb ich sie auffasse als ein theilweises Anhydrid des durch sechs $Hg.OH$ -Gruppen substituirtten Aethans:



¹⁾ Man vermeidet so leicht die Verunreinigung des Oxybenzalacetophenons mit HCl (cf. diese Berichte 29, 234).

²⁾ Diese Berichte 31, 1904. ³⁾ loc. cit. 1906. ⁴⁾ loc. cit. 1905.

Später¹⁾ berücksichtigte ich noch die vom Methan abgeleitete Formel $\text{HC}:(\text{Hg}_2\text{O})(\text{Hg}\cdot\text{OH})$, weil ich die Base auch aus dem Trimercuraldehyd, $(\text{HO}\cdot\text{Hg})(\text{OHg}_2)\text{C}\cdot\text{COH}$, und der daraus erhältlichen Trimercur-essigsäure, $(\text{HO}\cdot\text{Hg})(\text{OHg}_2)\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, darstellen konnte. Die Vermuthung lag nahe, dass hierbei unter Kohlensäureverlust ein dreifach durch Quecksilber substituirtes Methan entstünde. Jetzt kann ich aber zeigen, dass beim Uebergang der Trimercur-essigsäure in die Base $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_4\text{H}_2$ Oxalsäure austritt nach der Gleichung:



Durch diese Bildungsweise sind die Resultate meiner ersten Untersuchung über das Mercarbid $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_4\text{H}_2$ bestätigt: dieses ist unzweifelhaft ein Aethanderivat. Die vorliegende Mittheilung enthält ausser der Beschreibung der mannigfaltigen Darstellungsmethoden dieser Base auch die Versuche, welche den Abbau zu quecksilberärmeren Verbindungen bezweckten. Durch Cyankalium kann man einen Theil des Quecksilbers entfernen und zu Salzen von der Formel $\text{C}_2\text{Hg}_4\text{X}_2$ gelangen. Diese enthalten ein durch vier Quecksilberatome vollständig substituirtes Aethan, sodass noch zwei Halogenatome am Schwermetall sitzen: $(\text{X}\cdot\text{Hg})(\text{Hg})\text{C}\cdot\text{C}:(\text{Hg})(\text{Hg}\cdot\text{X})$. Rauchende Salzsäure nimmt hieraus zwei Moleküle Sublimat fort, und es entsteht eine flüchtige, sehr giftige Verbindung $\text{C}_2\text{H}_4\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, nämlich wiederum ein Aethan, aber mit nur zwei Chlorquecksilbergruppen an Stelle von zwei Wasserstoffatomen: $\text{ClHg}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{HgCl}$.

Bildungs- und Darstellungsweisen des Mercarbids $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_4\text{H}_2$.

Diese Base erhielten wir als Endproduct der Einwirkung von gelbem Quecksilberoxyd und etwas wässrigem Alkali auf Aethylalkohol, Acetaldehyd, Propylalkohol, Allylalkohol, Amylalkohol, Cellulose, Stärke, Rohrzucker in einer ungefähr nach dieser Reihenfolge sinkenden Ausbeute. Methylalkohol oder Formaldehyd gaben keine Spur davon.

Beleganalysen für $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_4\text{H}_2$:

	Berechnet	Hg 93.02,	C 1.86,	H 0.15.
Gefunden	}	Propylalkohol	»	92.65.
		Amylalkohol	•	92.60.
		Stärke . . .	»	92.75, » 1.53, » 0.55.
		Cellulose . . .	»	92.92.

Für $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{Cl}_6$:

	Berechnet	Hg 83.56,	Cl 14.83.
Gefunden	Allylalkohol	»	83.92, » 15.10.

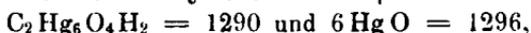
¹⁾ Diese Berichte 31, 2217.

Die bequemste und weitaus ergiebigste Darstellungsmethode geht aber vom Aethylalkohol aus.

100 g gelbes Quecksilberoxyd und 20 g Aetzkali werden mit 200 g Sprit (ca. 94-proc.) am Rückflusskühler 36 Stdn. lang im beginnenden Sieden erhalten. Danach wird der graugelbe Rückstand mit Wasser und verdünnter Alkalilauge gewaschen, hierauf mit 20-procentiger, warmer Salpetersäure das beigemengte metallische Quecksilber und die als Zwischenproduct auftretende Trimercuriessigsäure in Lösung gebracht. Zurück bleibt das Nitrat von der Formel $C_2Hg_6O_2(NO_3)_2$. Ist dieses von beigemengten harzigen Stoffen noch bräunlich gefärbt, so extrahirt man nochmals mit warmer, 10-procentiger Natronlauge, dann wieder mit 20-procentiger Salpetersäure, bis das Nitrat reinweiss und die Base rein gelb erscheinen.

Die Ausbeute betrug in zwei Versuchen 56 g und 58 g reiner Base aus 100 g Quecksilberoxyd. Von diesen waren also ca. $\frac{3}{5}$ in die Verbindung übergegangen (denn $C_2Hg_6O_4H_2$ hat fast genau dasselbe Gewicht wie $6HgO$), während $\frac{2}{5}$ grossentheils als metallisches Quecksilber und etwa 2 pCt. als Trimercuriessigsäure resultirten. Der Alkohol hatte ausser dem Mercarbid kleine Mengen von Aldehydharz und, was sehr wichtig ist, viel Oxalsäure geliefert.

Bei dieser Darstellungsweise geht zunächst der Alkohol in Aldehyd über, wohl im Wesentlichen mit Hilfe von Quecksilberoxydsauerstoff. Der Aldehyd wird dann zum Trimercurialdehyd: $(HO.Hg)(Hg_2O):C.CO_2H$, und dieser unter Oxydation zur Trimercuriessigsäure: $(HO.Hg)(Hg_2O):C.CO_2H$, wobei wieder aus Quecksilberoxyd metallisches Quecksilber ausgeschieden wird. Nun wirkt das wässrig-alkoholische Kali oder Natron (bei Ausschluss von Wasser findet dies nicht statt: mit absolutem Alkohol und Natriumalkoholat erhielt ich aus 100 g Quecksilberoxyd nur 0.5 g Mercarbid) in der Weise, dass die Carboxylgruppen als Oxalsäure abgespalten werden, worauf die Reste $(HO.Hg)(Hg_2O):C.$ zu zweien sich zum sechsfach durch Quecksilber substituirten Aethan zusammenlagern. Die Oxydation des Alkohols zum Aldehyd und weiterhin zur Essigsäure verbraucht zwei Atome Sauerstoff, also zwei Moleküle Quecksilberoxyd. Um den Rest $(HO.Hg)(Hg_2O):C.$ zu liefern, sind noch 3 Moleküle Oxyd nöthig, sodass von 5 Molekülen Quecksilberoxyd zwei reducirt werden und drei in das Mercarbid eingehen. Da dessen Gewicht nahezu gleich gross ist wie das des dem Quecksilber entsprechenden Oxyds:



so muss die theoretische Ausbeute an unserer Base $\frac{3}{5}$ vom Gewicht des angewandten Quecksilberoxyds betragen oder 60 pCt. von diesem. Gefunden wurden 56 und 58 pCt.

Dass primär Aldehyd oder ein Polymeres entsteht, ist schon deshalb wahrscheinlich, weil dieser auffallend leicht und schon bei

gewöhnlicher Temperatur mit verschiedenen Mercuriverbindungen reagirt¹⁾. Zudem habe ich aus Paraldehyd, Quecksilberoxyd und methylalkoholischer²⁾ Lauge das Mercarbid in guter Ausbeute erhalten. Auch ist in dem Reaktionsgemisch stets eine Aldehydverbindung, wenn auch nur in kleiner Menge, nachzuweisen.

Der erste Auszug mit verdünnter Salpetersäure (ohne vorheriges Waschen mit Natronlauge bereitet) wurde mit viel Wasser versetzt und aus dem Filtrate vom Trimercuriessigsäure- und Quecksilberoxalat-Niederschlag durch etwas Kalilauge bei noch stark saurer Reaction eine Substanz gefällt, die nach dem Waschen mit 3-proc. Salpetersäure graustichig weiss aussah und alle Reactionen eines Di- oder Tri-Mercuraldehyds gab: nämlich mit heisser Natronlauge grauer Rückstand und eine farblose Lösung, aus der verdünnte Salpetersäure eine weisse, flockige Fällung abschied; mit heisser Cyankalium-Natron-Lösung viel metallisches Quecksilber und starker Geruch nach Aldehydharz; mit verdünnter heisser Salzsäure Aldehydgeruch.

Die Trimercuriessigsäure wurde von Hrn. J. Sand in vollkommen reinem Zustande isolirt. Dazu muss man das Reaktionsgemisch sorgfältig mit 10-procentiger, wässriger Kalilauge auswaschen, um alle Oxalsäure zu entfernen, sonst mischt sich später Quecksilberoxalat bei. Der Rückstand wird mit 30-procentiger Salpetersäure bei Zimmertemperatur extrahirt und die filtrirten Auszüge werden mit viel Wasser gefällt. Der weisse Niederschlag wird beim Stehen krystallinisch und lässt sich mit 2-procentiger Salpetersäure vollkommen auswaschen. Er darf von Kalilauge nur ganz schwach gelblich gefärbt werden, anderenfalls ist er noch mit Mercuroxalat verunreinigt.

$(\text{NO}_3 \cdot \text{Hg})(\text{Hg} \cdot \text{OH})_2 : \text{C} \cdot \text{CO}_2 \text{H}$. Ber. Hg 79.68, C 3.18, H 0.40, N 1.86.

Gef. » 80.02, » 3.15, » 0.66, » 2.31.

Diese Säure wird in einer späteren Mittheilung noch ausführlich beschrieben werden, hier genügt der Nachweis, dass sie thatsächlich Essigsäure enthält. Dieses geschah durch Zersetzen mit Cyankalium, Fällen des Quecksilbers als Sulfid, Eindampfen in einer Kohlensäureatmosphäre, Extrahiren mit heissem Alkohol und Verdampfen des Filtrates. Das so isolirte Kaliumacetat wurde in das charakteristische Silbersalz der Essigsäure übergeführt.

Die hier isolirte Form der Trimercuriessigsäure ist in verdünnter Kalilauge unlöslich, ähnlich wie die Hauptmenge der aus Quecksilberoxyd, essigsauerm Natrium und Alkali entstehenden Dimercuriessigsäure³⁾. Aber wie von dieser giebt es auch von jener

¹⁾ K. A. Hofmann, diese Berichte 31, 2212.

²⁾ NB. Methylalkohol bei Gegenwart von Kalilauge giebt mit gelbem Quecksilberoxyd keine Kohlenstoffquecksilberverbindung.

³⁾ K. A. Hofmann, diese Berichte 32, 870 ff.

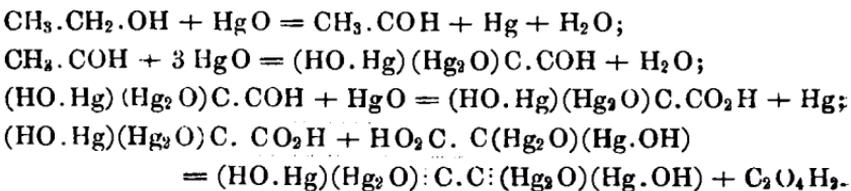
ein alkalilösliches Isomeres. Dieses ist in den ursprünglichen wässrig-alkalischen Auszügen in sehr kleiner Menge enthalten und wird am besten aus fertigem Trimercuraldehyd durch Kochen mit Alkalilauge¹⁾ in Gegenwart von Quecksilberoxyd dargestellt. Aus dem farblosen Filtrate fällt man durch verdünnte Salpetersäure das weisse Nitrat $(\text{NO}_3.\text{Hg})(\text{Hg}.\text{OH})_2\text{C}.\text{CO}_2\text{H}$; dieses reinigt man durch Lösen in kalter, verdünnter Kalilauge und nochmaliges Fällen mit wenig überschüssiger Salpetersäure.

$(\text{NO}_3.\text{Hg})(\text{Hg}.\text{OH})_2\text{C}.\text{CO}_2\text{H}$. Ber. Hg 79.68. Gef. Hg 79.37.

Der dunkle Rückstand des alkalischen Auszuges enthält metallisches Quecksilber und ein Gemisch des Mercarbid $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_4\text{H}_2$ mit der alkalilöslichen Form der Trimercuriessigsäure. Diese wird in 30-procentiger Salpetersäure gelöst und mit Wasser gefällt. Beim Erhitzen mit verdünnter Kalilauge geht sie dann über in das Mercarbid.

In Gemeinschaft mit Hrn. W. Bosch habe ich die beiden Trimercuriessigsäuren aus Quecksilberoxyd und Essigsäureanhydrid in guter Ausbeute erhalten. Die ausführliche Beschreibung folgt später; hier will ich nur die Ueberführung in das Mercarbid erwähnen. Die alkalilösliche Form geht bei mehrstündigem Erwärmen mit Natriumäthylat und Sprit theilweise über in die alkalilösliche Säure, theilweise aber wird sie gespalten in die Base $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_4\text{H}_2$ und Oxalsäure. Diese wurde im Filtrat nachgewiesen. Auch in einer wässrigen Alkalischmelze bei 110° erfolgt die Spaltung in diesem Sinne. Durch Permanganat in alkalischer Flüssigkeit wird Kohlensäure entzogen und das Mercarbid $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_4\text{H}_2$ gebildet. Am glattesten aber entsteht dieses beim Erhitzen der Trimercuriessigsäuren mit Quecksilberoxyd und Alkalilauge.

Nach dem Vorbergehenden kann man dem aus Quecksilberoxyd, Sprit und Wasser bereiteten Reactionsgemisch einen quecksilbersubstituirten Aldehyd und Trimercuriessigsäure entziehen. Oxalsäure ist in den ersten alkalischen Auszügen vorhanden. So können wir den Bildungsvorgang durch folgende Gleichungen darstellen.



Die Oxalsäure wird natürlich von dem anwesenden Alkali gebunden.

¹⁾ cf. diese Berichte 31, 2217.

Bei der Bildung der Base $C_2Hg_6O_4H_2$ aus Alkohol wird also dessen Methylgruppe substituirt, die Carbinolgruppe oxydirt und schliesslich durch Alkali fortgenommen, sodass die Reste $(HO.Hg)(Hg_2O):C.$ zu zweien zusammentreten zu einem vollkommen substituirten Aethan. Der erste Theil der Reaction hat überraschende Aehnlichkeit mit der Einwirkung von Chlor auf Alkohol, wobei Aldehyd, Acetal und schliesslich Trichloracetal entstehen.

Es kann nicht Wunder nehmen, dass Methylalkohol und Glycerin mit Quecksilberoxyd und Alkali nur oxydirt und nicht zu Quecksilberkohlenstoffverbindungen substituirt werden; denn nach allen meinen Erfahrungen kann das Quecksilber bei Gegenwart von Alkali nur an Kohlenstoffatome sich festbinden, die keinen elektronegativen Substituenten, wie z. B. Sauerstoff, enthalten.

Die Entstehung des Mercarbids $C_2Hg_6O_4H_2$ aus Propylalkohol und Aldehyd, aus Allyl-, Butyl- und Amyl-Alkohol verläuft wahrscheinlich in einer ähnlichen Weise, wie sie vorhin beim Alkohol nachgewiesen werden konnte. Ich habe aber eingangs schon mitgetheilt, dass auch Rohrzucker, Stärke und Cellulose mit Quecksilberoxyd und Alkali unsere Base $C_2Hg_6O_4H_2$ liefern, obwohl sie doch nur Kohlenstoffatome enthalten, die mit Sauerstoff verbunden sind.

Man wird sich jedoch erinnern, dass aus Dextrose und auch aus Lävulose mit Kalkmilch Saccharinsäure entsteht, die eine Methylgruppe enthält, mithin durch Quecksilber dreifach substituierbar ist. Der übrige Theil des Moleküls wird unter Oxydation entfernt und zwar wie es scheint stufenweise; denn ich konnte in Gemeinschaft mit Hrn. J. Sand Zwischenproducte isoliren.

Kartoffel-Stärke wurde mit methylalkoholischem Kali und gelbem Quecksilberoxyd mehrere Stunden lang erhitzt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und mit 20-procentiger Salpetersäure bei ca. 35° extrahirt. Zurück blieb das Nitrat der Base $C_2Hg_6O_4H_2$. Die salpetersauren Auszüge wurden mit Wasser gefällt und mit 2-procent. Salpetersäure gewaschen. Das so erhaltene weisse Pulver giebt mit Kalilauge oder Soda beim Kochen eine gelbe Base, mit Jodkalium ein gelbes Jodid, mit Cyankalium erfolgt Auflösung und Spaltung. Durch Kochen mit Quecksilberoxyd und Alkalilauge wird die Base $C_2Hg_6O_4H_2$ gebildet.

$C_3Hg_3(NO_3)O_2H_6.$ Ber. Hg 74.63, C 6.71, N 2.61, H 1.12.

Gef. » 74.68, » 6.66, » 1.99, » 0.73.

Der aus Rohrzucker in derselben Weise dargestellte Körper zeigte ein ähnliches qualitatives Verhalten, hatte aber eine andere Zusammensetzung:

$C_3Hg_4(NO_3)O_6H_6.$ Ber. Hg 80.00, C 3.60, N 1.4, H 0.60.

Gef. » 79.63, » 3.60, » 1.5, » 0.45.

Das Mercarbid $C_2Hg_6O_4H_2$ und seine Abbauproducte,
 $C_2Hg_4X_2$ und $C_2H_4Hg_2X_2$.

Die Bezeichnung Mercarbid schlage ich vor für alle die Substanzen, welche eine oder mehrere, vollkommen durch drei Quecksilberatome substituirte Methylgruppen enthalten. Unsere Base $C_2Hg_6O_4H_2$ ist das Mercarbid des Aethans, die Trimercuriessigsäure, $(HO.Hg)(Hg_2O):C.CO_2H$, das Mercarbid der Essigsäure, das Einwirkungsproduct von Acetylen auf heisse Quecksilbernitratlösung ist das Mercarbid des Acetaldehyds¹⁾, $(HO.Hg)(Hg_2O):C.COH$.

Drei besonders ausgeprägte Eigenschaften besitzt unser Mercarbid $C_2Hg_6O_4H_2$, nämlich eine ganz ausserordentliche Beständigkeit gegen wässrige Reagentien, eine ausgesprochene Basennatur und die ganz unerwartete Fähigkeit, bei höherer Temperatur äusserst heftig zu explodiren.

Die Beständigkeit gegen heisse, concentrirte Laugen und Säuren, gegen starke Oxydationsmittel, wie Permanganat, Chromsäure, unterchlorig- und unterbromigsaure Alkalien, selbst gegen Königswasser (bei kurzer Einwirkung), gegen Reductionsmittel, wie schweflige Säure, Hydroxylamin und auch verdünnte Hydrazinlösung, genügt allein schon, um dieses Mercarbid von allen mir bekannten organischen Quecksilberverbindungen zu unterscheiden. Die beiden Kohlenstoffatome sind gegen alle Reagentien geschützt durch die mit ihnen verbundenen und sie umgebenden Quecksilberatome. Diese wieder sind aussen mit Sauerstoff und Hydroxylgruppen verbunden, die zwar mit Säuren sich salzbildend bethätigen können, aber den Kohlenstoffkern vor Oxydationsmitteln schützen. Durch höhere Temperatur wird Wasser abgespalten und ein orangerother Körper gebildet, vermuthlich $C_2Hg_6O_3$. Dieser ist einer rapiden explosiven Umlagerung fähig; dabei wird der Kohlenstoff verbrannt und Quecksilber als Metall verdampft.

Früher²⁾ habe ich die Möglichkeit erwogen, ob dieses Mercarbid $C_2Hg_6O_4H_2$ sich vielleicht vom Methan ableitete und ihm die analytisch fast identische Formel $HC:(Hg_2O)(Hg.OH)$ zukomme. Aber diese wird schon nach dem vorher beschriebenen Bildungsprocess kaum haltbar und lässt sich vollkommen widerlegen durch den Vergleich mit dem Jodid $CH(HgJ)_3$. Dieses erhielt Sakurai³⁾ aus alkoholischem Jodoform und Quecksilber. Wir liessen zu seiner Darstellung Quecksilberoxydul mit einer ätherischen Jodoformlösung längere Zeit stehen. Das erhaltene gelbe Jodid entsprach der Formel $CH(HgJ)_3$, war aber durch wässriges Jod leicht zersetzlich in Jodoform und Quecksilberjodid. Beim Kochen mit Alkalien fand Zer-

¹⁾ K. A. Hofmann, diese Berichte 31, 2783.

²⁾ Diese Berichte 31, 2217.

³⁾ Journ. Chem. Soc. 39, 488.

setzung statt, ohne dass unser Mercarbid $C_2Hg_6O_4H_2$ nachzuweisen war. Von diesem erhielten wir das Jodid $C_2Hg_6J_6$ bei einem Versuche, der zum Zwecke organischer Synthesen ausgeführt wurde, der aber recht deutlich die enorme Beständigkeit unserer Verbindung zeigt.

Die Base $C_2Hg_6O_4H_2$ wurde mit Jodäthyl (6 Mol. auf 1 Mol. Mercarbid) in Aether 60 Stunden lang auf 90° erhitzt. Der intensiv rothstichig gelbe, krystallinische Rückstand blieb beim Auswaschen mit Jodkaliumlösung, verdünnter Salpetersäure, Wasser, Alkohol und Aether unverändert und wurde vacuumtrocken analysirt.

Analyse für $C_2Hg_6J_6$:

Ber. Hg 60.58, J 38.31, C 1.21, H — .

Gef. » 60.85, » 37.61, » 1.29, » 0.08.

Zur Quecksilber- und Jod-Bestimmung musste die Zersetzung durch Glühen mit Kalk bewirkt werden.

Ich mache darauf aufmerksam, dass diese völlig einheitliche, nach ihrer Herkunft und nach ihrem Verhalten wohlcharakterisirte Substanz nächst dem Quecksilberjodoform, $CHHg_3J_3$, die kohlenstoffärmste Verbindung ist, die wir kennen.

Bei ihrer Darstellung aus der Base $C_2Hg_6O_4H_2$ und Jodäthyl wurde dieses zersetzt in Jodwasserstoff und nicht näher untersuchte flüchtige Substanzen.

Die Fähigkeit der Base, aus Halogenverbindungen Säuren aufzunehmen, ist sehr bedeutend, sodass z. B. wässrige Lösungen von Chlor-, Brom- oder Jod-Kalium schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise zersetzt werden unter Bildung von Aetzkali und dem betreffenden basischen Salz; z. B. liess ich 20 g Bromkalium, gelöst in 200 g Wasser, mit 2 g Base vier Wochen lang bei Zimmertemperatur unter zeitweisem Durchschütteln stehen. Nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether hatte die Substanz einen Gehalt von 88.04 pCt. Quecksilber und 5.43 pCt. Brom.

Lässt man eine Bromkaliumlösung von der angegebenen Concentration bei 80° einwirken, so tritt alsbald stark alkalische Reaction auf. Setzt man das Erhitzen unter öfterem Ersatz der Bromkaliumlösung 5 Stdn. lang fort, so hinterbleibt ein intensiv gelbes Pulver mit 81.82 pCt. Quecksilber und 13.90 pCt. Brom.

Aus einer heissen Chlorkaliumlösung (1 : 10) nahm die Base bei längerem Erhitzen 6.64 pCt. Chlor auf, dies entspricht annähernd einem Chlorid von der Formel $C_2Hg_6O_2Cl_2$. Heisse Jodkaliumlösung färbt das Pulver lebhaft orangegelb, wobei ein basisches Chlorid entsteht mit 79.55 pCt. Quecksilber und 10.38 pCt. Jod.

Wie ich früher¹⁾ mittheilte, geht das Mercarbid $C_2Hg_6O_4H_2$ beim längeren Erhitzen mit starker Salzsäure in das sauerstofffreie Chlorid

¹⁾ Diese Berichte 31, 1907.

$C_2Hg_6Cl_6$ über; bei Zimmertemperatur werden durch 10-procentige Salzsäure nur die zwei Hydroxylgruppen gegen Chlor ersetzt, und es entsteht ein Salz von der Formel $C_2Hg_6O_2Cl_2$, also dieselbe Verbindung, wie sie aus der Base und heisser Chlorkaliumlösung entstand.

Ueberchlorsäure vereinigt sich mit der Base zu einem Perchlorat von der Formel $C_2Hg_6O_2(ClO_4)_2$. Dieses ist weiss und verpufft beim Erhitzen oder beim starken Reiben mit grünem Lichte.

Ueberschüssige Natriumbisulfidlösung liefert bei gewöhnlicher Temperatur eine hellgelbe Substanz, die am Lichte leicht grau wird, viel schweflige Säure und 4.905 pCt. Natrium enthält. Wahrscheinlich ist dies das Natriumsalz einer Säure, die aus dem Mercarbid und schwefliger Säure besteht; denn man erhält nach dem Erwärmen mit Salpetersäure und dann mit Natronlauge wieder die als Ausgangsmaterial verwendete Base zurück.

Bekanntlich sind die meisten Salze des Quecksilbers im Stande, sich mit Ammoniak zu beständigen Verbindungen zu vereinigen; es erschien nun interessant, zu untersuchen, wie sich unsere Base und deren Salze gegen Ammoniak verhielten, da hier das Quecksilber mit einer Valenz an Kohlenstoff, mit der anderen an Sauerstoff resp. Halogen gebunden ist.

Die freie Base nimmt kein Ammoniak auf, sie bleibt ganz unverändert, die Salze aber, z. B. das Nitrat und die Chloride, liefern damit beständige Verbindungen.

Das Nitrat, $C_2Hg_6O_2(NO_3)_2$, wurde mit einer Lösung von Ammonnitrat in Ammoniak 6 Stdn. lang bei 30° digerirt, dann mit Ammoniakwasser gewaschen. Die vacuumtrockne Substanz entsprach der Formel $C_2Hg_6O_2(NH_3)_2(NO_3)_2$.

Analyse für $C_2Hg_6O_8N_4H_6$:

Ber. Hg 84.86, N 3.96.

Gef. » 84.81, » 3.76.

Das Chlorid, $C_2Hg_6O_2Cl_2$, lieferte durch sechstündiges Digeriren mit einer Lösung von Salmiak in Ammoniakwasser bei 40° und darauffolgendes Waschen mit Ammoniaklösung ein gelbstichig weisses Pulver von der Formel $C_2Hg_6O_2(NH_3)_2Cl_2$.

Ber. Hg 88.17, Cl 5.22, N 2.05.

Gef. » 88.38, » 5.64, » 1.87.

In meiner ersten Mittheilung habe ich schon darauf aufmerksam gemacht, dass das gelbe Mercarbid $C_2Hg_6O_4H_2$ beim Erhitzen über 200° sich dunkelorange färbt und dann äusserst heftig explodirt. Neuerdings beobachtete ich, dass Mengen von 1—2 g auch schon beim Siedepunkt des Anilins (183°) nach ca. 10 Minuten zur Explosion kommen, wobei sich die Wirkung fast ausschliesslich auf die Unter-

lage äusserte. In einem Falle war das Kupferblech des Erhitzungs-schrankes nur an der Stelle ausgebaucht, wo die Substanz gelegen hatte.

Im Toluolbade geht die Zersetzung ruhig vor sich, wobei 4.18 g Substanz in je 48 Stdn. ziemlich constant 0.008 g verloren, bis schliesslich nur noch eine winzige Menge eines nicht näher untersuchten Zersetzungsproductes zurückblieb.

Bei 99° verloren 1.474 g Substanz in 48 Stdn. je 0.0037 g; im Xylolbade aber bei 140° betrug der Verlust von 0.8 g Substanz für 48 Stdn. je 0.059 g. Ich werde die Versuche über die Zersetzung dieses Körpers fortführen, um die Beziehung zwischen der Temperatur und der Geschwindigkeit des Zerfalls festzustellen.

Die grosse Beständigkeit des Mercarbid $C_2Hg_6O_4H_2$ geht hervor aus dem Verhalten gegen Schwefelwasserstoff in neutraler und in stark saurer Flüssigkeit. Es gelingt selbst bei 20-stündigem Erhitzen nicht, das Quecksilber als Sulfid abzuspalten.

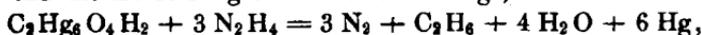
Zwar bildet sich schon bei Zimmertemperatur ein weisses Sulfid, aber aus diesem entsteht nach dem Behandeln mit Chlorwasser, Salpetersäure und Natronlauge wieder das Ausgangsmaterial $C_2Hg_6O_4H_2$.

Ber. Hg 93.02, C 1.86, H 0.15.

Gef. » 93.47, » 1.84, » 0.20.

Hydrazinhydrat reducirt Quecksilberoxyd sehr schnell, wirkt aber auf unser Mercarbid nur langsam ein; zur Zersetzung hielt ich das Gemisch von 0.5651 g Sbst. mit 20 g einer 30-procentigen Hydrazinhydratlösung 4 Stdn. lang im Sieden. Es wurden 42.4 ccm Gas entwickelt bei 19° und 720 mm.

Wenn die Zersetzung nach der Gleichung¹⁾:



vor sich geht, dann entstehen aus 0.5651 g Sbst. 33.98 ccm Stickstoff und 11.3 ccm Aethan, also im Ganzen 45.28 ccm Gas. In Anbetracht der Schwierigkeit, mit der die Zersetzung erfolgt, erscheint mir der Unterschied zwischen dem theoretischen und dem gefundenen Werthe nicht bedeutend.

K. A. Hofmann und E. Eichwald:

Abbau des Mercarbid zu dem Cyanid $C_2Hg_4C_2N_2$ und dem Chlorid $C_2Hg_2Cl_2H_4$.

Cyankalium zersetzt weitaus die meisten Kohlenstoffquecksilberverbindungen unter Bildung von Quecksilbercyanid. Unser Mercarbid, am besten geht man vom Nitrat aus, bildet zunächst ein ziemlich beständiges Cyanid; erst nach längerem Kochen mit überschüssiger

¹⁾ Diese Berichte 31, 1905.

und öfters erneuter Cyankaliumlösung tritt ein Theil des Quecksilbers aus, und es entsteht das intensiv gelbe Cyanid $C_2Hg_4(CN)_2$, das sich vom Ausgangsmaterial durch sein geringeres spec. Gewicht unterscheidet. Die vacuumtrockene Substanz wurde neuerdings analysirt.

$C_2Hg_4(CN)_2$. Ber. Hg 91.32, N 3.19.

Gef. » 91.53, » 3.37.

Dieses Cyanid verpufft beim Erhitzen, aber nicht heftig. Mit Ammoniak verbindet es sich nicht, Cyankalium scheint nicht weiter darauf einzuwirken. Die Constitution habe ich schon früher¹⁾ vom Aethan abgeleitet, indem ich annahm, dass zwei Quecksilberatome vier Atome Wasserstoff und zwei Cyanquecksilbergruppen, $NC.Hg$, die zwei noch übrigen Wasserstoffatome ersetzen:



Diese Formel findet eine wichtige Stütze in den Resultaten, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Eichwald neuerdings erhielt. Wir konnten zunächst feststellen, dass die beiden Cyangruppen gegen Schwefelwasserstoffreste ersetzbar sind. Das Cyanid wurde in 15-procentiger Salpetersäure bei 20^0 gelöst und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der weisse Niederschlag hatte nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether und nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure die Zusammensetzung:

$C_2Hg_4S_2H_2$. Ber. Hg 89.88, C 2.70, S 7.19, H 0.22.

Gef. » 89.27, » 3.02, » 7.08, » 0.87.

Wiewohl die Quecksilberkohlenstoffbindungen unserer Substanz gegen Schwefelwasserstoff und Cyankalium beständig sind, greift Salzsäure, namentlich in der Hitze, energisch an. Das Cyanid wurde mit heisser, 10-procentiger Salzsäure wiederholt extrahirt und das weisse Pulver vacuumtrocken analysirt.

$C_2Hg_4Cl_4H_2$. Ber. Hg 82.66, Cl 14.65.

Gef. » 83.02, » 14.31.

Dieses Chlorid kann nur ein durch vier Chlorquecksilbergruppen substituirtes Aethan sein mit symmetrischer Vertheilung der Substituenten:



Die Salzsäure hat also die beiden Cyangruppen gegen Chlor ersetzt und die zwei im Cyanid doppelt an Kohlenstoff gebundenen Quecksilberatome. $(CN.Hg)(Hg)C.C(Hg)(Hg.CN)$, aufgerichtet und ihren Wasserstoff an den Kohlenstoff treten lassen. Die Lostrennung zweier Quecksilberatome erfolgt beim Kochen mit starker Salzsäure. Es entweicht dann das flüchtige, sehr stark riechende und giftige Chlorid:



¹⁾ Diese Berichte 31, 1908.

Zur Darstellung wurde das Cyanid $C_2Hg_4(CN)_2$ mit rauchender Salzsäure in einem Fractionirkölbchen gekocht, bis nach wiederholtem Zusatz der Säure fast aller Rückstand in Lösung gegangen war. In Kölbchen blieb Quecksilberchlorid zurück, im Kühler und in der Vorlage krystallisirten farblose, rechteckige Blätter mit kaum wahrnehmbarer Doppelbrechung und äusserst intensivem, entfernt an Blausäure erinnerndem Geruch.

Diese Substanz ist schon bei Zimmertemperatur sehr flüchtig, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und kann aus Letzterem gut umkrystallisirt werden. Der Schmp. liegt bei 173° .

$C_2H_4Hg_2Cl_2$. Ber. Hg 80.16, C 4.81, H 0.80, Cl 14.23.
Gef. » 79.85, » 4.73, 5.05, » 1.35, » 13.94.

Stickstoff war nicht vorhanden, die Chlorbestimmung geschah nach der Carius-Methode. Der Versuch, das jedenfalls zu Grunde liegende Aethan frei zu machen, gelang nicht, da selbst bei längerem Kochen mit überschüssiger concentrirter Hydrazinlösung fast alles Chlorid unzersetzt abdestillirte.

Das Chlorid ist in Wasser sowohl für sich als auch bei Anwesenheit von Säuren oder Alkalien ziemlich leicht löslich, sodass bei der Darstellung erhebliche Mengen in der destillirten salzsauren Flüssigkeit bleiben. Aus dieser fällt durch Jodkalium ein krystallinisches Jodid in feinen, weissen Nadelchen. Dieses wird von verdünnten kalten Säuren nicht angegriffen, löst sich aber in Natronlauge und in Ammoniakwasser; aus diesen Lösungen wird es durch Salzsäure wieder krystallinisch abgeschieden. Aus Alkohol und Aether kann man das Jodid in quadratischen, optisch inactiven Platten erhalten.

Ueberschüssige Jodkaliumlösung nimmt etwas von dem Jodide auf, unter der Einwirkung des Sonnenlichtes wird das Quecksilber theilweise als Mercurijodid abgespalten.

Schwefelwasserstoff fällt aus der salzsauren Lösung ein weisses Sulfid, das sich in 20-procentiger, kalter Salpetersäure nicht auflöst, aber aus Alkohol in weissen Krystallen erhalten werden kann.

Das Arbeiten mit diesen Aethandimercurisalzen, $C_2H_4Hg_2X_2$, ist erschwert durch ihre Flüchtigkeit, den äusserst starken, unangenehmen Geruch und ihre giftigen Eigenschaften; doch werden wir uns bemühen, die freie Base, $C_2H_4Hg_2(OH)_2$, resp. deren Anhydrid darzustellen.