

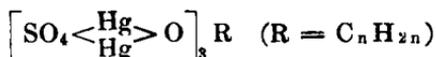
**216. K. A. Hofmann und Julius Sand: Ueber das Verhalten von Mercurisalzen gegen Olefine.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. April.)

Wie ich früher <sup>1)</sup> ausführlich mitgetheilt habe, wirkt Acetylen auf Mercurinitrat und Mercurisulfat in der Weise ein, dass unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser zweifach oder dreifach durch Quecksilber substituierter Aldehyd entsteht. Neuerdings haben wir die Olefine, nämlich Aethylen, Propylen und Butylen, sowie die ungesättigten sauerstoffhaltigen Verbindungen Allylalkohol, Mesityloxyd und Phoron in ihrem Verhalten gegen Mercurisalze näher untersucht.

Die Einwirkung der Olefine auf Mercurisulfat-Lösung hat Denigès <sup>2)</sup> bereits untersucht. Mit Aethylen konnte er keine Verbindungen erzielen, dagegen gaben Propylen, Butylen und Amylen intensiv gelbe Fällungen, die der allgemeinen Formel



entsprechen.

Danach fasst Denigès diese Substanzen als Molekularverbindungen auf, ohne sich über den näheren Zusammenhang von Mercurisalz und Olefin eine klare Vorstellung zu bilden.

Wir haben aus den gelben Sulfatniederschlägen mit Alkalilauge keine alkalilöslichen, quecksilberhaltigen Stoffe bekommen. Mit Säuren entstanden Mercurosalze und aldehydähnliche Verbindungen.

Diese von Denigès dargestellten Substanzen sind demnach verschieden von den wohl krystallisirten Verbindungen, die wir hier beschreiben werden.

Aus Aethylen, Propylen, Isobutylen erhielten wir Quecksilbersalze, die auf 1 Molekül Kohlenwasserstoff nur 1 Atom Quecksilber und an diesem noch ein Aequivalent der bei der Reaction anwesenden Säure enthalten.

Von dieser scheint es nun abzuhängen, ob der Quecksilberkohlenwasserstoff bleibt, oder ob er unter Wasseraufnahme in substituirte Alkohole und Aether übergeht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2212 u. 31, 2783.

<sup>2)</sup> Ann. Chim. Phys. 18, 382—432. Bull. soc. chim. 1898, I, 494.

Vom Aethylen leiten sich ab:

1. Aethenquecksilbersalze  $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{Hg} \cdot \text{J} \\ \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{Hg} \cdot \text{NO}_3, \\ \text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg} \text{Cl} \\ \text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg} \text{Cl} + \text{Hg} \text{Cl}_2 \end{array} \right.$
2. Aethanolquecksilbersalze  $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg} \text{Br} \\ \text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{Br} \cdot \text{NH}_3 \\ \text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{SH} \\ [\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg}]_2 \text{S}, \end{array} \right.$
3. Aethylätherquecksilbersalze:
  - Cl. Hg. CH<sub>2</sub>. CH<sub>2</sub>. O. CH<sub>2</sub>. CH<sub>2</sub>. Hg. Cl
  - Br. Hg. CH<sub>2</sub>. CH<sub>2</sub>. O. CH<sub>2</sub>. CH<sub>2</sub>. Hg. Br
  - CO<sub>2</sub>(Hg. CH<sub>2</sub>. CH<sub>2</sub>. O. CH<sub>2</sub>. CH<sub>2</sub>. Hg),

und die complicirteren Aethylätherverbindungen:



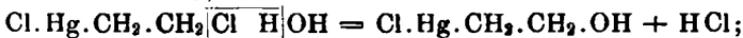
4. polymere Aethenquecksilbersalze:



Alle diese Substanzen wurden aus Aethylen, niemals aber aus Alkohol oder Aether erhalten. Auf Grund unserer zahlreichen Versuche, Quecksilber in organische Verbindungen einzuführen, sind wir überhaupt zu der Ansicht gelangt, dass Quecksilbersalze den an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff nicht direct ersetzen können, sondern dass die Mercurisalze oder das Quecksilberoxyd sich an vorhandene oder vorübergehend entstehende Doppelbindungen anlagern; dann kann secundär Austritt von Säure oder Wasser erfolgen, und so entstehen die indirecten Substitutionsproducte.

Z. B. dissociirt das Quecksilberchlorid stufenweise in die Ionen  $\text{ClHg}^+$  und  $\text{Cl}^-$ ; diese lagern sich an das Aethylen an und bilden  $\text{Cl} \cdot \text{Hg} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$  <sup>1)</sup>. Hieraus kann Salzsäure abgespalten werden und so Aethenquecksilberchlorid,  $\text{Cl} \cdot \text{Hg} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ , entstehen. Diese Form ist beständig beim Jodid und Nitrat (cf. I. der Tabelle). Oder das substituirte Aethen polymerisirt sich zu den unter 4. aufgezählten Stoffen.

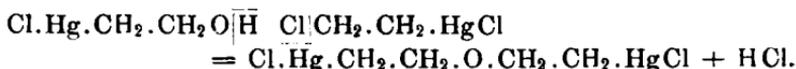
In der Mehrzahl der Fälle tritt aber Hydrolyse ein. Ist diese vollständig, so erhält man die Aethanolsalze, d. h. substituirte Alkohole nach dem Beispiel:



hierher gehören die unter 2. stehenden Verbindungen.

<sup>1)</sup> Dieses primäre Product entspricht den längst bekannten Aethylenverbindungen:  $\text{C}_2 \text{H}_4 \text{FeCl}_2$ ,  $\text{C}_2 \text{H}_4 \text{PtCl}_2$ ,  $\text{C}_2 \text{H}_4 \text{JrCl}_2$ . Cf. Kachler, diese Berichte 2, 510; Birnbaum, Ann. d. Chem. 145, 69; Chojnacky, Zeitschr. f. Chemie 1870, 421; Sadtler, Bull. soc. chim. 17, 54.

Findet die Hydrolyse zunächst nur theilweise statt, dann kann das Aethanolsalz mit dem primären Anlagerungsproduct einen substituirten Aether liefern:

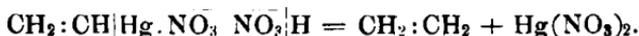


Das sind die Aethersalze der Rubrik 3 in unserer Tabelle.

Alle diese Salze sind mannigfaltiger Umsetzungen fähig und bilden beständige Sulfide, sodass man die Kohlenstoffquecksilberbindung auch in dieser Körperklasse als stabil ansehen muss. Bei der enormen Beständigkeit des Chlormercarbids  $\text{Cl}_6\text{Hg}_6\text{C}_2$  von K. A. Hofmann<sup>1)</sup>, des Aethylquecksilberchlorids  $\text{ClHg.C}_2\text{H}_5$  von Buckton<sup>2)</sup> und des symmetrischen Aethanquecksilberchlorids  $\text{Cl.Hg.CH}_2\text{.CH}_2\text{.Hg.Cl}$ , das K. A. Hofmann und E. Eichwald kürzlich darstellten, sollte man erwarten, dass auch die Verbindungen der vorstehenden Tabelle das Quecksilber fest am Kohlenstoff gebunden enthalten.

Aber dennoch zersetzen starke Säuren, zunal Salzsäure, alle hier beschriebenen, aus Aethylen dargestellten Salze sehr leicht in Mercurisalz und Aethylen.

Bei den wasserfreien Verbindungen der Tabelle unter 1. und 4. ist man wohl geneigt anzunehmen, dass die Quecksilberkohlenstoffbindung doch nicht so beständig sei, als es nach dem Vorhergehenden schien, und dass einfach die Säure primär zersetzt nach folgendem Schema:



Aber auch die Alkohol- und die Aether-Derivate der Rubriken 2 und 3 liefern mit starken Säuren in verdünnter wässriger Lösung quantitativ Aethylen und Mercurisalz. Löst die Säure wirklich primär die Kohlenstoffquecksilberbindung, dann müsste hier Alkohol oder Aether entstehen nach dem Schema:



Dass in unseren sauerstoffhaltigen Salzen 2 und 3 nicht Krystallwasser, sondern Constitutionswasser vorliegt, dass es sich also wirklich um Alkohol- und Aether-Derivate handelt, folgt daraus, dass weder im Vacuum über Schwefelsäure, noch bei 100° Wasser entweicht. Auch lassen sich die Aethanolsalze aus absolutem Alkohol unverändert umkrystallisiren.

Da unter der Einwirkung von Säuren nur Aethylen entsteht, und zwar unter Bedingungen, unter denen Alkohol oder Aether nicht verändert werden (nämlich kurzes Erwärmen in verdünnter, saurer, wässriger Lösung auf ca. 30°), so kann der Angriff der Säure nicht auf

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 1907.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 109, 219 u. 111, 60.

einer primären Lostrennung des Quecksilbers vom Kohlenstoff beruhen.

Sehr einfach erklären sich all' diese Verhältnisse, wenn man bedenkt, dass die Gruppen  $X\text{Hg}$ . nur halbseitig gesättigtes Quecksilber enthalten, mithin noch schwach basificirenden Einfluss äussern können.

Im Chlorid  $\text{Cl.Hg.CH}_2\text{.CH}_2\text{.OH}$  ist dadurch die alkoholische Hydroxylgruppe verhältnissmässig leichter beweglich und gegen starke Säuren reactionsfähig geworden. Salzsäure liefert zunächst das Chlorid  $\text{Cl.Hg.CH}_2\text{.CH}_2\text{.Cl}$  und dieses zerfällt rückwärts in  $\text{Cl}_2\text{Hg}$  und  $\text{CH}_2\text{:CH}_2$ .

Diese Reaction ist umkehrbar, es hängt von der Temperatur, dem Druck und der Concentration der Componenten ab, in welchem Verhältniss die Bildung der Anlagerungsverbindung  $\text{Cl.Hg.CH}_2\text{.CH}_2\text{.Cl}$  zu ihrem Zerfall steht.

Weiterhin ist denn auch die Hydrolyse umkehrbar, indem je nach der Menge der freien Säure das secundäre Aethanolsalz  $\text{Cl.Hg.CH}_2\text{.CH}_2\text{.OH}$  überwiegt oder wieder rückwärts in das primäre Anlagerungsproduct verwandelt wird.

Das Schema ist danach:



In ganz ähnlicher Weise lässt sich die Bildung der Aethersalze und ihre Zersetzung durch starke Säuren auffassen.

Die wasserfreien Aethylenverbindungen endlich, z. B. das Nitrat  $\text{NO}_3\text{.Hg.CH:CH}_2$ , können die Säure, die sie bei ihrer Bildung aus den primären Anlagerungsproducten abspalteten, bei erhöhter Concentration dieser Säure wieder aufnehmen und so die primären Verbindungen  $\text{NO}_3\text{.Hg.CH}_2\text{.CH}_2\text{.NO}_3$  und schliesslich deren Componenten, Mercurisalz und Aethylen, wiedergeben. Auch hier ist der ganze Vorgang umkehrbar nach dem Schema:



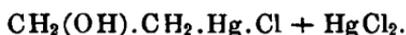
#### Aethanolmercurisalze.

Aethylen fällt nach mehrstündigem Einleiten in eine nicht ganz gesättigte, wässrige Quecksilberchlorid-Lösung dünne, glänzende, doppelbrechende Lamellen von der complicirten Zusammensetzung:



Nach 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur mischen sich dann grössere Krystalle bei, die bis zu 3 mm lange Spiesse von starkem Glanze darstellen. Diese werden durch Schlämmen von den

feinen Lamellen getrennt und dann aus Sprit umkrystallisirt. So erhält man schön glänzende, vollkommen reine Platten von der Formel



Ber. Hg 72.53, Cl 19.31, C 4.35, H 0.91.

Gef. » 72.47, » 19.65, » 5.11, » 1.28.

Dass hier ein Doppelsalz vorliegt, geht daraus hervor, dass mit Kalilauge die eine Hälfte des Quecksilbers als Quecksilberoxyd gefällt wird, während die andere in die alkalische Lösung übergeht und daraus durch Kohlensäure als einfaches Aethanolderivat



abgeschieden werden kann.

Cyankalium und auch Säuren, namentlich Salzsäure, aber nicht Essigsäure, zersetzen unter Aethylenentwicklung; das mit leuchtender Flamme brennbare Gas wurde von Bromwasser vollständig absorbiert, gab aber mit ammoniakalischer Silber- oder Cuprosalz-Lösung keinen Niederschlag.

Viel Wasser löst das Doppelsalz  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{Cl} + \text{HgCl}_2$  auf. Durch Schwefelwasserstoff wird allmählich alles Quecksilber als Sulfid gefällt; im Filtrate ist dann Alkohol vorhanden.

Die Ausbeute an diesem Chlorid ist sehr schlecht, da nothwendigerweise Salzsäure frei wird, diese aber rückwärts zersetzend wirkt.

Doch konnten wir aus alkalischen Quecksilber-Lösungen, z. B. Nessler'schem Reagens oder Quecksilberoxyd unter Kalilauge, mit Aethylen keine Verbindungen erhalten. Wenn man aber während des Einleitens die abgespaltene Säure von Zeit zu Zeit neutralisirt, so kann man schliesslich alles Quecksilber in alkalische Lösung überführen.

Am besten wird folgendermaassen gearbeitet: Mercurinitrat-Lösung wird mit Kalilauge versetzt, bis ein weisser Niederschlag von basischem Salz bestehen bleibt. Beim Zuleiten von Aethylen tritt dann in wenigen Minuten wieder klare Lösung ein. Man giebt wieder Kalilauge hinzu, bis zum bleibenden Niederschlag und löst diesen durch erneutes Einleiten von Aethylen, bis zuletzt die Flüssigkeit alkalisch reagirt.

Auch gesättigte Mercuriacetat-Lösung absorbiert begierig Aethylen.

Macht man danach alkalisch, so fällt kein Quecksilberoxyd aus, sondern es bildet sich nur ein geringer grauschwarzer Niederschlag.

Zu der alkalischen Lösung setzt man soviel Halogenalkali (ClK, BrK, JK) hinzu, dass auf 1 Atom Quecksilber 1 Atom Halogen trifft, und fällt nach einigen Stunden mit Kohlensäure das Aethanolsalz krystallinisch heraus. Davon bleibt ein Theil gelöst; doch kann dieser durch Eindampfen und Ausziehen mit Methylalkohol ebenfalls rein gewonnen werden.

Das Chlorid hatte nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Holzgeist den Schmp. 155° und die Zusammensetzung  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{Cl}$ .

Ber. Hg 71.30, C 8.55, H 1.79.

Gef. » 71.36, » 8.70, » 1.36.

Das Bromid schmolz nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Holzgeist bei 158°.

$\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{Br}$ . Ber. Hg 61.53, C 7.38, H 1.54.

Gef. » 61.15, » 7.39, » 1.55.

Leitet man in die absolut-alkoholische Lösung dieses Bromids trocknes Ammoniakgas, so fällt allmählich ein krystallinisches Pulver vom Schmp. 150° aus.

$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{Hg}\cdot\text{Br}\cdot\text{NH}_3$ . Ber.  $\text{NH}_3$  4.97. Gef.  $\text{NH}_3$  4.54.

Zur Ammoniakbestimmung wurde aus verdünnter salzsaurer Lösung das Quecksilber als Sulfid gefällt, aus dem Filtrate mit Natronlauge das Ammoniak freigemacht und mit  $\frac{1}{10}$ -Normalsäure bestimmt.

Sowohl das Chlorid als auch das Bromid enthalten Sauerstoff und leiten sich vom Aethylalkohol ab, durch Ersatz eines Wasserstoffatoms gegen die Halogenquecksilbergruppe  $\text{XHg}$ . Dass diese an dem sauerstofffreien Kohlenstoffatom sitzt, geht darays hervor, dass man das Bromid  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{Br}$  zu einer Monobromquecksilberessigsäure oxydiren kann. Zu diesem Zwecke versetzt man die alkoholische Lösung mit Brom und dann mit Kalilauge bis zur alkalischen Reaction. Die genannte Substanz scheidet sich als weisser, krystallinisch werdender Niederschlag ab. Nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether wurde im Vacuum getrocknet.

$\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{Br}$ . Ber. Hg 59.00, C 7.41, H 0.89, Br 23.59.

Gef. » 59.82, » 7.32, » 1.33, » 23.59.

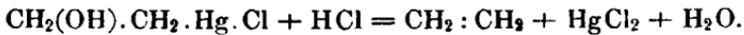
Bequemer kann man diese Verbindung in folgender Weise herstellen:

Quecksilberbromid wird in Sprit gelöst und hierzu in der Kälte flüssiges Brom gegeben, bis nach kräftiger Bromwasserstoffentwicklung die Bromfärbung bestehen bleibt. Nach 12 Stdn. versetzt man mit soviel Wasser, dass sich die öligen Producte ausscheiden, und darauf mit Kalilauge bis zur alkalischen Reaction. Beim Umschütteln erhält man die Monobromquecksilberessigsäure als Krystallpulver in einer Ausbeute von 80 pCt. der Theorie (auf das verwendete Quecksilber berechnet).

Um hierin die Essigsäure nachzuweisen, wurde in Cyankalium gelöst, Schwefelwasserstoff eingeleitet und das Filtrat vom Quecksilbersulfid unter Zutritt von Kohlensäure eingedampft. Der Rückstand gab an kochenden absoluten Alkohol Kaliumacetat ab. Dieses wurde in das charakteristische Silberacetat übergeführt.

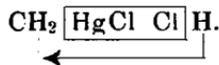
Das Brom wird der Bromquecksilberessigsäure durch Alkalien nicht entzogen; mit Jodkalium erfolgt Umsatz zu gelbem Jodid. 20-procentige Salpetersäure, verdünnte Salzsäure und auch Ammoniak zersetzen nicht.

Die Bildung einer Monobromquecksilberessigsäure aus dem Aethanolderivat,  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{Br}$ , beweist dessen symmetrische Structur. Auffallenderweise geben das Aethanolquecksilber-Chlorid und -Bromid mit Salzsäure nahezu quantitativ Aethylen und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:



Dies könnte zwar auf die Vermuthung bringen, dass in den beiden Salzen Aethylen und nicht Alkohol anzunehmen sei; denn bei der Beständigkeit des Alkohols gegen verdünnte Salzsäure erwartet man doch, dass dieser auch erhalten bliebe.

Doch ist bei dieser naheliegenden Schlussfolgerung eine falsche Voraussetzung gemacht, nämlich die, dass die einwirkende Salzsäure ihr Chlor an das Quecksilber und den Wasserstoff an das damit verbundene Kohlenstoffatom giebt entsprechend dem Schema:



Wäre dies der Verlauf der Reaction, dann müsste Alkohol und nicht Aethylen entstehen.

Aber nach alledem, was wir über Quecksilberkohlenstoffverbindungen vom Typus  $\text{C}\cdot\text{HgX}$  wissen, greift verdünnte Salzsäure diese direct nicht an. Z. B. ist das von dem Einem von uns dargestellte Chloromercabid,  $(\text{ClHg})_3\text{C}\cdot\text{C}(\text{HgCl})_3$ , gegen rauchende Salzsäure beständig. Aus dem Cyanid,  $\text{CN}\cdot\text{Hg}\cdot\text{HgC}\cdot\text{CHg}\cdot\text{Hg}\cdot\text{CN}$ , wurde kürzlich in Gemeinschaft mit Hrn. Eichwald durch rauchende Salzsäure in der Hitze ein sehr beständiges, destillirbares Chlorid,  $\text{ClHg}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{HgCl}$ , dargestellt. Das Quecksilberäthylchlorid,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{HgCl}$ , entsteht nach Buckton aus Quecksilberäthyl mit rauchender Salzsäure.

Nach alledem können wir uns die leichte Zersetzbarkeit der Aethanolverbindungen,  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{X}$ , durch verdünnte Salzsäure nur durch die Annahme erklären, dass primär die alkoholische Hydroxylgruppe angreifbar ist, sei es, dass sie in Folge räumlicher Annäherung an das Halogenquecksilber mit diesem leicht als basisches Chlorid austreten kann, das dann durch die Salzsäure zum normalen Chlorid wird, oder dass die Hydroxylgruppe hier durch Säuren leichter esterificirt werden kann als sonst. Dies scheint uns die plausibelste Annahme zu sein. Denn die Anwesenheit des durch Halogen nur halb gesättigten Quecksilberatoms wird die Reactions-

fähigkeit der benachbarten Hydroxylgruppe gegen Säuren wesentlich erhöhen. Danach entsteht primär bei der Einwirkung von Salzsäure  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{HgCl}$ , das sich dann spalten kann in Quecksilberchlorid und Aethylen.

Umgekehrt bilden Quecksilberchlorid und Aethylen, wie früher angegeben wurde, die Doppelverbindung  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{Hg}.\text{Cl} + \text{HgCl}_2$ . Es hängt von der Temperatur, der Concentration der Säure und des Aethylens ab, wie weit der Zerfall oder die Bildung von Aethanolquecksilberchlorid vor sich gehen.

Aus dem Bromid wurde die halogenfreie Substanz



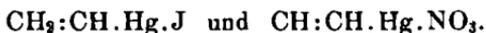
in folgender Weise hergestellt.

Die Lösung in möglichst wenig kochendem, absolutem Alkohol schied beim Erkalten das Bromid,  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{Hg}.\text{Br}$ , in sehr feinen Kryställchen ab. Durch Zusatz von etwas Natriumäthylat trat zunächst klare Lösung ein, aber nach einigen Minuten fiel ein dichtes, rein-weißes Pulver aus, das mit heissem, absolutem Alkohol mehrmals gewaschen wurde; der Schmelzpunkt war unscharf bei  $146^\circ$ . Abgesehen von einer Beimengung an Bromnatrium, lag der Analyse zu Folge im Wesentlichen die Substanz  $\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{Hg}.\text{O}$  vor.

Kaltes Wasser löst spielend leicht zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit, die mit wenig verdünnten Säuren weisse Niederschläge giebt, die bei saurer Reaction unter Aethylenentwicklung zersetzt werden.

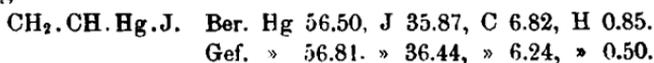
#### Aethensalze.

Während die brom- und die chlor-haltigen Fällungen aus der Lösung von Aethylen in allmählich neutralisirtem Mercurinitrat mit Brom- oder Chlor-Kalium Aethanolverbindungen sind, liefert der Eintritt von Jod oder von dem Salpetersäurerest Aethenderivate:



Das Jodid wurde in ähnlicher Weise dargestellt wie das Aethanolquecksilber-Chlorid und -Bromid, also durch Sättigung einer Mercurinitratlösung mit Aethylen unter wiederholtem Zusatz von Kalilauge bis zur alkalischen Reaction, Vermischen mit der molekularen Menge von Jodkalium und Einleiten von Kohlensäure.

Das Jodid,  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{Hg}.\text{J}$ , bildet, aus Methylalkohol umkrystallisirt, sehr schöne, silberglänzende Blättchen vom Schmp.  $147^\circ$ . Es löst sich leicht in heissem Alkohol, Methylalkohol und auch beträchtlich in heissem Wasser, schwierig aber in kaltem Wasser, auch bei Gegenwart von Ammoniak.



Salzsäure und auch Cyankalium zersetzen unter Entwicklung von Aethylen. Bei einem quantitativen Versuch ergaben 0.375 g Jodid bei 27° und 715 mm Druck 27.7 ccm Aethylen; berechnet sind 28.8 ccm.

Um das Gas näher zu untersuchen, wurden 7.9 ccm mit 27.9 ccm Sauerstoff verbrannt, wobei eine Volumabnahme von 12.8 ccm erfolgte und 14.4 ccm durch Kalilauge absorbirbare Kohlensäure entstanden. Für Aethylen sollte die Volumverminderung und auch die Kohlensäuremenge 15.8 ccm betragen. Das Gas gab mit ammoniakalischer Silber- und Cuprosalz-Lösung keinen Niederschlag, wurde aber von Bromwasser völlig absorbirt

Daraus ergibt sich, dass das Jodid,  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{Hg}.\text{J}$ , ebenso wie das wasserhaltige Chlorid und Bromid,  $\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{Hg}.\text{X}$ , durch Salzsäure oder Cyankaliumlösung in Mercurisalz und Aethylen gespalten wird.

Durch Kochen mit Quecksilberoxyd und Kalilauge lässt sich das Jodid überführen in eine Dimercuressigsäure. Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Sandbade wurde abgesaugt und der Rückstand in 20-procentiger Salpetersäure gelöst, filtrirt und mit Wasser gefällt. Dieses weisse, basische Nitrat ging nach dem Waschen mit 2-procentiger Salpetersäure durch Kochen mit stark überschüssiger Soda-lösung in die weisse, alkaliunlösliche Form der Dimercuressigsäure über.

$(\text{HO}.\text{Hg})(\text{Hg})\text{C}.\text{COOH}$ . Ber. Hg 84.39, C 5.06, H 0.42.  
Gef. » 84.18, » 4.24, » 1.15.

Auffallend leicht wird das Jodid,  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{Hg}.\text{J}$ , von kalter, wässriger oder alkoholischer Lauge aufgelöst. Um die Menge des hierzu erforderlichen Alkalis zu bestimmen, wurden 0.3605 g des Jodids in 30 ccm  $\frac{1}{10}$ -n-Kalilauge gelöst und dazu so lange  $\frac{1}{10}$ -n-Schwefelsäure gegeben, bis eben eine flimmernde Trübung von wieder ausgeschiedenem Jodid sich zeigte. Dieser Punkt trat ein, als noch 8.9 ccm Kalilauge übrig waren. Es sind also zur Lösung von 100 Theilen Jodid 9.3 Theile Kalium erforderlich, während 11.01 pCt. Kalium sich ergeben müssten, wenn auf 1 Mol.  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{Hg}.\text{J}$  1 Atom Kalium nöthig ist. Die Annäherung ist so gross, dass mit Rücksicht auf die nicht ganz zu vernachlässigende Löslichkeit des Jodids in kaltem Wasser das Verhältniss  $1\text{C}_2\text{H}_3\text{HgJ} : 1\text{K}$  angenommen werden muss.

Die lösende Wirkung der Lauge ist also darauf zurückzuführen, dass sie die jedenfalls sehr leicht lösliche<sup>1)</sup> Base  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{Hg}.\text{OH}$  oder  $\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{Hg}.\text{O}$  in Freiheit setzt, die beim Uebersättigen der Flüssigkeit mit Kohlensäure wieder als Jodid herausfällt.

<sup>1)</sup> cf. S. 1347.

Eine Säurenatur in dem Jodid,  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{Hg}.\text{J}$ , kann man aus theoretischen Gründen kaum annehmen, und experimentell spricht die folgende Thatsache gegen die Ersetzbarkeit von Wasserstoff durch Metall.

Zu einer gewogenen Menge des Jodids liessen wir soviel Natriumäthylat fliessen, dass auf 1 Hg 1 Na traf. Sofort erfolgte Auflösung. Dann wurde die dem Natriumäthylat äquivalente Menge Jodmethyl zugegeben und 3 Stdn. lang am Rückflusskühler erhitzt. Aus dem Filtrate vom Jodnatrium schieden sich beim Erkalten schöne, glänzende Blätter ab, die nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol den Schmp.  $147^\circ$  zeigten. Demnach war das als Ausgangsmaterial verwendete Jodid,  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{Hg}.\text{J}$ , wiedergewonnen worden.

Wenn durch das Natriumäthylat Wasserstoff gegen Natrium ersetzt worden wäre, so hätte bei der Einwirkung von Jodmethyl eine Verlängerung der Kohlenstoffkette eintreten müssen.

Jodmethyl allein zersetzt das Jodid,  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{Hg}.\text{J}$ , bei  $150^\circ$  unter Bildung von Quecksilberjodid und einem Olefin, das wahrscheinlich Aethylen selber enthält.

Auch Jod unter Wasser zersetzt bei  $150^\circ$  in ähnlicher Weise. Mit Chloroform bei  $150^\circ$  entsteht ein Gemisch von Quecksilber-Jodid und -Chlorid, neben einer nicht gasförmigen ungesättigten Verbindung.

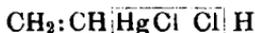
Dem Aethenquecksilberjodid entspricht ein Aethenquecksilbernitrat,  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{Hg}.\text{NO}_3$ . Dieses wurde aus dem Aethanolquecksilberchlorid,  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{Hg}.\text{Cl}$ , mit Silbernitrat in methylalkoholischer Lösung dargestellt. Ueber Schwefelsäure schied das Filtrat vom Chlorsilber kugelig vereinigte, stark glänzende, weisse, sehr dünne, doppelbrechende Blättchen ab.

$\text{CH}_2:\text{CH}.\text{Hg}.\text{NO}_3$ . Ber. Hg 69.20, N 4.82.

Gef. » 68.65, » 5.22.

Dieses Nitrat verpufft beim Erhitzen nur sehr schwach mit röthlichen Dämpfen. Wasser löst sehr leicht auf, woraus es sich erklärt, warum Aethylen mit Mercurinitratlösung zwar reagirt (denn Alkalichlorid fällt dann Aethanolquecksilberchlorid), aber keine Krystalle liefert. Wenig verdünnte Salzsäure fällt die wässrige Lösung des Nitrats in weissen Flocken (wohl nur Aethanolquecksilberchlorid), ein Ueberschuss löst unter Aethylenentwicklung klar auf.

Diese leichte Zersetzbarkeit durch Salzsäure ist allen hier beschriebenen Aethanol- und Aethen-Verbindungen eigenthümlich. Dass aber hier nicht in erster Phase eine Reaction im Sinne des Schemas:



eintritt<sup>1)</sup>, folgt aus der Beständigkeit der beiden Aethanolquecksilber-

<sup>1)</sup> cf. pg. 1346.

sulfide,  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{SH}$  und  $[\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}]_2\text{S}$ . Versetzt man die alkalische Lösung des Chlorids  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{Cl}$  mit Kaliumsulfhydratlösung, so entsteht sofort eine rein weisse, krystallinische Fällung, die beim Auswaschen sich kaum verändert.

$[\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}]_2\text{S}$ . Ber. Hg 76.62, C 9.19, H 1.91, S 6.13.  
Gef. » 76.41, » 9.01, » 1.70, » 5.66.

Das Quecksilber wurde nach dem Lösen in bromhaltiger Salzsäure als Sulfid gefällt, der Schwefel mit Brom oxydirt und als Baryumsulfat gewogen.

Aus der Bildungsweise und der Analyse folgt, dass diese weisse, krystallinische Substanz das Aethanolquecksilbersulfid ist. Das zugehörige Sulfhydrat entsteht daraus beim Kochen mit Wasser. Dabei findet nur in sehr geringem Grade eine weitergehende Zersetzung statt, der grösste Theil löst sich im kochenden Wasser auf. Man filtrirt durch einen erhitzten Trichter und erhält aus dem Filtrate schöne Krystallfitter, die aus heissem Wasser umkrystallisirt werden können.

$\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{SH}$ . Ber. Hg 71.94, S 11.51, C 8.63, H 2.15.  
Gef. » 73.01, » 9.30, » 8.76, » 1.87.

Dieses Aethanolquecksilbersulfhydrat entsteht aus dem Sulfid unter Wasseraufnahme neben der Hydroxylverbindung  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{OH}$ .

Dieses Verhalten ist sehr wichtig, denn es geht daraus hervor, wie fest die Kohlenstoffquecksilberbindung an sich ist. Die leichte Zersetzbarkeit durch Salzsäure kann nur darauf beruhen, dass zunächst Chloräthylquecksilbersalze entstehen, die dann secundär in Mercurisalze und Aethylen zerfallen<sup>1)</sup>.

#### Aethylätherquecksilbersalze.

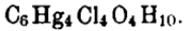
Die Aethylätherquecksilbersalze von der allgemeinen Formel  $\text{X}\cdot\text{Hg}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{X}$  entstehen aus Mercurisulfat oder Mercurichlorid und Aethylen in ähnlicher Weise wie die Aethanol- und Aethylen-Salze. Sie sind im Allgemeinen schwerer löslich als diese und entwickeln mit Salzsäure in der Kälte nur langsam Aethylen.

Aus wässriger Quecksilberchloridlösung und Aethylen entstand, neben dem schön krystallisirten Doppelsalz<sup>2)</sup>,  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{HgCl} + \text{HgCl}_2$ , ein feines, fittriges Krystallpulver. Dieses ist in heissem Alkohol fast unlöslich und kann deshalb leicht gereinigt werden.

<sup>1)</sup> cf. S. 1343.

<sup>2)</sup> cf. pg. 1344.

Zwei Proben dieser Darstellungsweise ergaben bei der Analyse übereinstimmende Werthe:



Ber. Hg 73.53, Cl 13.05, C 6.61, H 0.92.

Gef. » 73.83, 73.88, » 13.75, 13.30, » 7.18, 7.09, » 1.43, 1.22.

Die Zusammensetzung dieses Chlorids ist so complicirt, dass eine nähere Aufklärung der Structur uns zur Zeit unmöglich erscheint. Dasselbe gilt von dem Niederschlag, der aus möglichst neutraler, concentrirter Mercurisulfatlösung durch Aethylen gefällt wird.

$\text{C}_6\text{Hg}_4\text{S}_2\text{O}_8\text{O}_4\text{H}_{10}$ . Ber. Hg 70.30, S 5.62, C 6.33, H 0.88.

Gef. » 69.20, » 5.77, » 7.12, » 1.69.

Diese beiden Substanzen haben analoge Zusammensetzung und sind zweifellos das Chlorid, resp. das Sulfat derselben Base. Beide liefern beim Erwärmen mit Säuren quantitativ Aethylen und Mercurisalz; beide können als Ausgangsmaterialien für die einfacheren Aethersalze verwendet werden. Diese bilden sich übrigens nebenher auch dann, wenn man die schliesslich alkalische Lösung aus Mercuriacetat, Aethylen und Kalilauge durch Zusatz von Halogenalkali und Kohlensäure auf die Aethanolsalze verarbeitet. Die aus Mercurinitrat, Aethylen und Alkali frisch bereitete Lösung enthält nichts von Verbindungen der Aetherreihe; aber nach wochenlangem Stehen kann man stets ziemlich beträchtliche Mengen davon nachweisen.

Zur Darstellung der Aetherquecksilbersalze geht man am besten aus von dem Niederschlage, der durch Aethylen aus einer möglichst schwach sauren, concentrirten Mercurisulfatlösung gefällt wird; denn in gleicher Zeit erhält man wohl 20 Mal mehr an diesem Sulfat als an dem entsprechenden Chlorid.

Man löst in 10-procentiger, wässriger Kalilauge, setzt das betreffende Halogenalkali zu und sättigt mit Kohlensäure. (Genau wie bei der Darstellung der Aethylquecksilbersalze aus der alkalisch gemachten Mercurinitrat-Aethylenlösung.)

Das Aetherquecksilberchlorid,  $\text{Cl.Hg.CH}_2\text{.CH}_2\text{.O.CH}_2\text{.CH}_2\text{.Hg.Cl}$ , ist ein weisser, körnig krystallinischer Niederschlag, der wegen seiner Schwerlöslichkeit mit Wasser, Alkohol und Aether vollständig ausgewaschen werden kann. Undeutlicher Schmelzpunkt bei ca. 190°.

$\text{C}_4\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{OH}_8$ . Ber. Hg 73.66, C 8.84, Cl 13.07, H 1.47.

Gef. » 73.13, » 8.97, » 13.20, » 2.04, 1.20.

Das Aetherquecksilberbromid,  $\text{Br.Hg.CH}_2\text{.CH}_2\text{.O.CH}_2\text{.CH}_2\text{.Hg.Br}$ , ist ebenfalls ein feines, weisses Krystallpulver.

$\text{C}_4\text{Hg}_2\text{Br}_2\text{OH}_8$ . Ber. Hg 63.20, C 7.60, H 1.26.

Gef. » 62.27, » 7.37, » 0.96.

Das Aetherquecksilbercarbonat,  $\text{CO}_3(\text{Hg} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg})$ , fällt aus der alkalischen Lösung des complicirten Sulfats,  $\text{C}_6\text{Hg}_4\text{S}_2\text{O}_8\text{O}_4\text{H}_{10}$ , durch Kohlensäure ohne weiteren Zusatz heraus.

$\text{C}_5\text{Hg}_2\text{O}_4\text{H}_6$ . Ber. Hg 75.18, C 11.30, H 1.50.

Gef. » 75.47, » 10.83, » 1.40.

Diese Substanz ist ein Carbonat, denn ihre ammoniakalische Lösung giebt, zum Unterschiede von der entsprechenden Lösung des Chlorids oder Bromids, mit ammoniakalischem Chlorcalcium einen Niederschlag von kohlensaurem Calcium. Bei einer quantitativen Bestimmung ergab die durch Glühen des abfiltrirten Carbonats erhaltene Kalkmenge auf Kohlenstoff berechnet 2.49 pCt. C als Kohlensäure statt 2.26 pCt. C der oben aufgestellten Formel.

Sowohl die beiden complicirten Ausgangsmaterialien: das Chlorid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_4\text{H}_{10}$  und das Sulfat  $\text{C}_6\text{Hg}_4\text{S}_2\text{O}_8\text{O}_4\text{H}_{10}$  wie auch die einfachen Aethersalze, geben mit Salzsäure oder Cyankaliumlösung ihren Kohlenstoff als Aethylen ab.

0.3407 g des Sulfats gaben 28.5 ccm Gas bei  $9^\circ$  und 727 mm Druck. Hiervon wurden mit Bromwasser 28 ccm absorbirt. Zur völligen Sicherung wurden 4.7 ccm auf dieselbe Weise dargestellten Gases mit 24.8 ccm Sauerstoff verbrannt; die Volumabnahme betrug hierbei 9.7 ccm und die gebildete Kohlensäure 9 ccm. Berechnet sind für 4.7 ccm Aethylen 9.4 ccm Volumabnahme und 9.4 ccm Kohlensäure. — Das entwickelte Gas ist demnach zweifellos Aethylen. Der Kohlenstoffgehalt des Sulfats beträgt 7.12 pCt C; die entwickelte Aethylenmenge würde 8.09 pCt. ergeben.

Von dem Aetherquecksilberchlorid,  $\text{C}_4\text{Hg}_2\text{Cl}_2\text{O}_4\text{H}_8$ , erhielten wir aus 0.20125 g Substanz 19.8 ccm Aethylen bei  $19^\circ$  und 718 mm, während die Berechnung 19.15 ccm Aethylen fordert.

Trotzdem also die vorhin beschriebenen Substanzen sauerstoffhaltig und höchst wahrscheinlich Aetherderivate sind, geben sie mit Salzsäure nur Aethylen. Dies Verhalten schliesst sich dem der Aethanolverbindungen an, und die dort<sup>1)</sup> gemachten Ueberlegungen sind auch hier gültig.

Ein den Aethermercurisalzen ähnliches Jodid ist wasserfrei, sowie auch das aus den Aethanolsalzen entstehende Jodid,  $\text{CH}_2\text{:CHHgJ}$ , keinen Sauerstoff enthält.

Das wahrscheinlich hierzu polymere Jodid,  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{HgJ})_n$ , entsteht aus der alkalischen Lösung des Aethylenmercurisulfatniederschlags auf Zusatz von Jodkalium auch ohne Einleiten von Kohlensäure. Der weisse Niederschlag löst sich beim Kochen mit der alkalischen Flüssigkeit wieder vollständig auf und krystallisirt beim Erkalten in feinen Flittern aus.

<sup>1)</sup> pg. 1343 u. 1346.

Ausserdem erhält man diese Substanz in beträchtlicher Menge, wenn man saure Mercurinitratlösungen, ohne successiven Zusatz von Kalilauge (wie solcher zur Herstellung der Aethanolsalze nothwendig ist), mit Aethylen sättigt und dann erst alkalisch macht. Dabei entweicht etwas Aethylen und ein grauer Niederschlag fällt aus. Zu der alkalischen, filtrirten Lösung giebt man Jodkalium, dann erhält man direct, ohne Kohlensäure einzuleiten, das weisse Jodid, das durch Auskochen mit Wasser von seinen einfacheren, leichter löslichen Isomeren sich befreien lässt.

Das aus verdünnter heisser Kalilauge umkrystallisirte Product schmolz bei 161°.

$(C_2H_3HgJ)_x$ .

Ber. Hg 56.50, C 6.82, J 35.87, H 0.85.

Gef. » 56.44, 55.95, » 6.15, 6.23, » 35.82, 36.00, » 1.19, 0.95.

Von diesem Jodid gaben 0.351 g, mit Salzsäure zersetzt, 25 ccm Aethylen bei 22° und 725 mm, während für die vorstehende Formel 25.88 ccm Aethylen berechnet sind. Die Identificirung des erhaltenen Gases mit Aethylen wurde dadurch erreicht, dass mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung keine Absorption eintrat, während Bromwasser das Gas in wenigen Minuten vollständig aufnahm.

Dem wasserfreien Jodid,  $(C_2H_3HgJ)_x$ , entspricht ein Sulfid von der Formel  $(C_2H_3Hg)_2S$ . Dieses wird aus der alkalischen Lösung des Mercurisulfatäthylenniederschlags durch Kaliumsulfhydrat als weisser Niederschlag gefällt, der sich beim Kochen mit Wasser nicht verändert und zum Unterschiede vom Jodid auch in heisser Kalilauge sich nicht auflöst.

$(C_2H_3Hg)_2S$ . Ber. Hg 82.30, C 9.88, S 6.58, H 1.23.

Gef. » 82.36, » 9.99, » 6.53, » 1.22.

## 217. Julius Sand und K. A. Hofmann: Einwirkung von Propylen und Butylen auf Mercurisalze.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der kgl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. April.)

Aethylen liefert mit Mercurisalzen vier Verbindungsreihen, indem das halbseitig an Säurereste gebundene Mercuriatom an Kohlenstoff sich bindet und das substituirte Aethylen entweder als solches bleibt oder sich unter Polymerisation und Wasseraufnahme verändert. So entstehen die Typen:

X.Hg.CH:CH<sub>2</sub>; (X.Hg.CH:CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>; X.Hg.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.OH  
und X.Hg.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.O.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.Hg.X.