

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.)

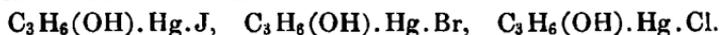
Aethylen liefert mit Mercurisalzen vier Verbindungsreihen, indem das halbseitig an Säurereste gebundene Mercuriatom an Kohlenstoff sich bindet und das substituirte Aethylen entweder als solches bleibt oder sich unter Polymerisation und Wasseraufnahme verändert. So entstehen die Typen:

X.Hg.CH:CH₂; (X.Hg.CH:CH₂)_n; X.Hg.CH₂.CH₂.OH
und X.Hg.CH₂.CH₂.O.CH₂.CH₂.Hg.X.

Das Propylen giebt nach unseren Versuchen nur Propanolsalze, $X.Hg.C_3H_6.OH$, in denen die Hydroxylgruppe wahrscheinlich am mittleren, das Quecksilber an einem endständigen Kohlenstoffatom sitzt. Vom Isobutylen, $(CH_3)_2C:CH_2$, erhielten wir eine Reihe von Salzen, die sich vom tertiären Butylalkohol ableiten durch Ersatz eines Methylwasserstoffs gegen Quecksilber, denen also die Formel $(CH_3)_2C(OH).CH_2.Hg.X$ zukommt. Ausserdem stellten wir noch ein wasserfreies Isobutylenquecksilberjodid, $(CH_3)_2C:CH.Hg.J$, und ein complicirtes Chlorid von der Analysenformel $C_4Hg_4Cl_4(OH)_6 + H_2O$ dar.

Alle diese, aus Propylen oder Butylen erhaltenen Salze zerfallen ähnlich wie die Aethylenderivate unter dem Einfluss von 20-procent. Salzsäure quantitativ in das betreffende Olefin und Mercurisalz.

Das Propylen, $CH_2:CH.CH_3$, liefert mit Mercurisalzlösungen Verbindungen, die sämtlich Sauerstoff enthalten und sich wahrscheinlich vom Isopropylalkohol, $CH_3.CH(OH).CH_3$, durch Ersatz eines Methylwasserstoffs gegen die Gruppen $.Hg.X$ ableiten. Krystallisirt wurden erhalten:



Also Propanolquecksilber-Jodid, -Bromid und -Chlorid.

Die Hauptschwierigkeit der Reindarstellung dieser Salze liegt in ihrer sehr bedeutenden Löslichkeit in Alkohol und auch in Aether, sowie darin, dass der Schmelzpunkt viel tiefer liegt als bei den Aethylenderivaten, weshalb man zunächst meistens keine Krystalle, sondern nur dicke Oeltröpfchen erhält. Um diese zur Krystallisation zu bringen, kann man sie entweder in wenig Aether lösen und mit Ligroin fällen, oder man trocknet die Oeltropfen im Vacuum über Schwefelsäure und lässt sie dann in der Kälte so lange stehen, bis Krystalle sich bilden. Diese können dann ohne Schwierigkeit aus absolutem Aether krystallisirt werden.

Das Propylengas erhielten wir aus alkoholischem Allyljodid mit Kupferzinkpaar nur in schlechter Ausbeute. Auch das aus Allyljodid beim Schütteln mit Quecksilber nach Zinin's Angabe entstehende Quecksilberallyljodid, $CH_2:CH.CH_2.Hg.J$, gab mit heisser 20-procent. Salzsäure nicht viel mehr Propylen.

Brauchbar erwies sich das Verfahren von Beilstein und Wiegand¹⁾: Danach lässt man 3 Th. *n*-Propylalkohol allmählich auf 4 Th. Phosphorpentoxyd fließen und erhitzt, wenn die erste spontane Einwirkung nachlässt.

Das so entwickelte Propylen wurde vom Rückflusskühler aus direct in die Absorptionsgefässe und von hier aus der Ueberschuss in einen Gasometer geleitet. Aus diesem wurde nach beendeter Gas-

¹⁾ Diese Berichte 15, 1498.

entwicklung das Propylen nochmals langsam durch die Absorptionsflüssigkeiten getrieben. Als solche wurden verwendet: wässrige Lösungen von Mercuri-Sulfat, -Acetat und -Nitrat.

Aus Mercurisulfatlösung fällt durch Propylen ein gelber Niederschlag, der sich kaum frei von basischem Quecksilbersulfat erhalten lässt. Mit Kalilauge geht nur wenig Quecksilber in Lösung und daraus konnten keine charakteristischen Stoffe abgeschieden werden.

Aber aus der Lösung von Propylen in Mercuri-Nitrat und -Acetat erhielten wir nach dem Versetzen mit reiner Kalilauge grosse Mengen alkalilöslicher Propanolverbindungen. Doch fielen nach dem Zusatz von Halogenalkali und Sättigen mit Kohlensäure keine Salze heraus.

Das Jodid, $C_3H_6(OH).Hg.J$, lässt sich in fast quantitativer Ausbeute darstellen, wenn man in der alkalischen Propylen-Quecksilberlösung den Gehalt an Quecksilber scharf bestimmt und dann auf 1 Metallatom 1 Mol. Jodkalium zusetzt. Zwar fällt zunächst nur wenig Jodid heraus, aber nach 12-stündigem Stehen kann man durch Kohlensäure die Hauptmenge als schönes Krystallpulver abscheiden. Der Rest lässt sich aus dem Filtrate durch Einengen und Schütteln mit Aether gewinnen. Wir erhielten 18 g Jodid statt der theoretischen Ausbeute von 19.2 g aus 390 ccm einer Lösung, die in 10 ccm 0.316 g alkalilösliches Quecksilber enthielt.

Zur Reinigung trockneten wir die durch Kohlensäure abgeschiedene Substanz auf Thon und dann im Vacuum. Mit wasserfreiem Aether blieben nur sehr geringe Verunreinigungen zurück. Aus der Aetherlösung erhielten wir durch Verdunsten lange, feine Nadeln, die aus Benzol umkrystallisirt wurden.

Das reine Jodid schmilzt bei 68° , löst sich leicht in absolutem Alkohol und Aether, schwierig in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Wasser, kaum in Ligroin.

$C_3H_6(OH).HgJ$. Ber. Hg 51.81, C 9.32, J 32.90, H 1.81.
Gef. » 52.84*, 51.38**, » 9.14, » 34.13, » 1.60.

Zu der mit * bezeichneten Bestimmung wurde die Substanz mit Salzsäure und Bromwasser zersetzt und das Quecksilber schliesslich als Sulfid gefällt. Die Bestimmung ** geschah durch Erhitzen mit Kalk nebst etwas Magnesit und Wägung des abdestillirten Metalls. Mit Salzsäure entsteht sofort Propylen: 0.2945 g des Jodids gaben bei 16° und 722 mm 18.4 ccm Propylen statt 19.2 ccm der Theorie.

Für die Darstellung des analogen Bromids ist es sehr wichtig, dass man die alkalische Propylenquecksilbersalzlösung nach dem Zusatz der auf 1 Atom Quecksilber berechneten Menge Bromkalium 12 Stdn. lang stehen lässt und dann erst mit Kohlensäure fällt. Das

Rohproduct reinigten wir durch Krystallisation aus einem Gemenge von wasserfreiem Alkohol und Aether. Schmp. 76° .

$C_3H_6(OH)HgBr$. Ber. C 10.62, H 2.06.

Gef. » 10.71, » 2.09.

Das Chlorid ist leichter löslich als die vorübergehenden Salze und fällt deshalb aus der mit Kohlensäure gesättigten Lösung nicht direct aus. Man kann aber die Substanz der Lösung durch Ausschütteln mit Aether entziehen und die beim Verdunsten zurückbleibenden Prismen aus Aether umkrystallisiren. Schmp. ca. 53° .

$C_3H_6(OH)HgCl$. Ber. Hg 67.91, C 12.20, H 2.37.

Gef. » 67.13, » 12.09, » 2.46.

Die alkalische Lösung des Bromids oder Chlorids giebt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff zunächst ein rein weisses Sulfid, das sich dann wieder auflöst. Wahrscheinlich entsteht zunächst das schwerer lösliche Sulfid, das durch mehr Schwefelwasserstoff in das lösliche Sulphydrat übergeht.

Butanolquecksilbersalze, $C_4H_8(OH).Hg.X$.

Zur Darstellung dieser Verbindungen verwendeten wir ein Gemisch von Isobutylen, $(CH_3)_2C:CH_2$, mit wenig Pseudobutylen, $CH_3.CH:CH.CH_3$.

Dieses wurde entwickelt¹⁾ aus einem Gemisch von 200 g Isobutylalkohol, 200 g Schwefelsäure und 50 g Wasser unter Zusatz von Seesand und Asbest. Die krystallisirt erhaltenen Salze leiten sich vom Isobutylen ab, denn das aus ihnen durch Salzsäure frei gemachte Gas war in verdünnter Schwefelsäure schon in der Kälte löslich.

Das Gemisch der beiden Butylene wirkt auf wässrige Quecksilberchloridlösung äusserst langsam ein. Allmählich entsteht ein mikrokrySTALLINISCHER weisser Niederschlag. Mercuriacetat nimmt das Gas in grosser Menge auf; die Lösung färbt sich dabei schliesslich intensiv roth, ähnlich wie Ferriacetat. Ein Zusatz von Kalilauge bis zur alkalischen Reaction fällt dann nur wenig Quecksilberoxyd aus, fast alles Quecksilber geht in die alkalische Lösung.

Geht man vom Mercurinitrat aus, so kann man durch successiven Zusatz von Kalilauge unter fortgesetztem Einleiten der Butylene schliesslich auch eine alkalische Lösung erhalten, ähnlich wie bei der Einwirkung von Aethylen auf Quecksilbernitrat.

Um aus diesen Flüssigkeiten die Butanolsalze zu isoliren, fügt man die auf 1 Atom Quecksilber treffende molekulare Menge Halogenalkali hinzu, lässt 24 Stunden stehen und sättigt alsdann mit Kohlensäure. Die Fällung wird getrocknet, in wasserfreiem Aether gelöst und das Filtrat verdunstet. Die ausgeschiedenen Krystalle werden

¹⁾ Diese Berichte 13, 2396.

am besten aus Benzol umkrystallisirt. Diese Salze lösen sich viel leichter in Alkohol und in Aether als in Wasser, sodass man sie ihren wässrigen Lösungen durch Schütteln mit Aether entziehen kann.

Das Butanolquecksilberbromid, $C_4H_8(OH).HgBr$, erhielten wir durch Verdunsten der heiss gesättigten Benzollösung im Vacuum über Paraffin in prachtvollen, kleinen, glänzenden Prismen vom Schmp. 66° .

$C_4H_8(OH)HgBr$. Ber. Hg 56.65, C 13.60, H 2.50, Br 22.67.
Gef. » 56.50, » 13.76, » 1.50, » 23.04.

Von diesem Bromid geben 0.5204 g beim Zersetzen mit Salzsäure 37.00 ccm Gas bei 14° und 722 mm. Dieses war in Bromwasser und auch in nicht concentrirter Schwefelsäure völlig löslich, bestand also aus Isobutylen, $(CH_3)_2C:CH_2$. Aus der gefundenen Menge Butylen (37.0 ccm) ergibt sich der Kohlenstoffgehalt des Bromids zu 13.6 pCt., was mit der aufgestellten Formel genau übereinstimmt.

Leitet man in die absolut ätherische Lösung des Bromids trocknes Ammoniakgas, so fällt momentan ein dicker, weisser Niederschlag, der abgesaugt, mit wasserfreiem Aether oftmals gewaschen und im Vacuum über Aetzkali getrocknet wurde.

$C_4H_8(OH)HgBr.NH_3$. Ber. Hg 54.05, C 12.97, NH_3 4.59.
Gef. » 54.10, » 12.95, » 4.08.

Zur Ammoniakbestimmung wurde die Substanz in ein feuchtes Becherglas aus dem Wägeröhrchen eingetragen; doch ging selbst hierbei ein wenig Ammoniak fort, denn auf Zusatz von Salzsäure bildeten sich sichtbare Nebel von Salmiak. Aus der salzsauren Lösung fällten wir das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff und bestimmten im Filtrate das Ammoniak durch Destillation mit Natronlauge und Titration mit $\frac{1}{10}$ -n.-Säure.

Das Bromid, $C_4H_8(OH)Hg.Br$, löst sich leicht in verdünnter Alkalilauge. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff scheidet sich ein weisser, öliger Niederschlag ab, der sich in Alkohol und auch in überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser leicht auflöst. Zwar haben wir diese Substanz nicht isolirt, doch kann man nach Analogie mit den Aethanol- und Propanol-Salzen schliessen, dass zunächst ein schwer lösliches, weisses Sulfid und weiterhin ein leicht lösliches Sulfhydrat entsteht.

Das Butanolquecksilberchlorid wird aus der mit der berechneten Menge Chlorkalium versetzten und mit Kohlensäure gesättigten Lösung von Butylen in alkalisch gemachtem Mercurinitrat durch Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers trocknet man im Vacuum über Schwefelsäure, löst wieder in wasserfreiem Aether und verdampft zur Krystallisation. Schmp. 52° .

$C_4H_8(OH)HgCl$. Ber. C 15.56, H 2.91.
Gef. » 15.59, » 2.74.

Das analog dargestellte Jodid scheint ähnlich wie bei den Versuchen mit Aethylen wasserfrei, also ein Butenmercurisalz, zu sein. In einem Versuche betrug die aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure gefällte Menge 50 g statt der theoretischen Menge von 59 g (aus dem Quecksilbergehalt der alkalischen Flüssigkeit berechnet). Aus absolutem Aether krystallisirt das Jodid in Spieessen, die aus Benzol oder Schwefelkohlenstoff in schönen, vollkommen einheitlichen, farblosen Prismen erhalten wurden.

C_4H_7HgJ . Ber. Hg 52.30, J 33.24, C 12.50.
Gef. » 54.54, 54.65, » 32.63, » 11.93.

Sehr complicirt zusammengesetzt ist der Niederschlag aus Butylen und möglichst neutraler Mercurisulfatlösung. Das intensiv gelbe Pulver ist in 10-procentiger Schwefelsäure fast unlöslich, beim Kochen mit Chlornatriumlösung entsteht ein pompeianisch-rothes Chlorid, das noch Calomel enthält.

Die Analyse ergab nach Abzug von 7.4 pCt. $HgCl$:

Hg 71.34, Cl 12.54, C 4.34. H 0.087.

Daraus kann man die Formel ableiten:



Diese Stoffe sind sicherlich ganz anderer Natur als die zuerst erwähnten Butanolsalze, denn sie liefern mit Alkaliläugen keine quecksilberhaltigen Lösungen.

218. Julius Sand und K. A. Hofmann: Einwirkung von Allylalkohol auf Mercurisalze.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. April.)

Die Olefine sind nach unseren vorhergehenden Mittheilungen befähigt, sich direct mit Mercurisalzen zu vereinigen. Dabei wird in weitaus überwiegender Mehrzahl der Fälle die Doppelbindung aufgehoben und es entstehen gesättigte Alkohole oder Aether, in denen ein Wasserstoffatom gegen eine Halogenquecksilbergruppe $.Hg.X$ ersetzt ist. Man kann sich diese Reactionen am einfachsten so erklären, dass die Mercurisalze in wässriger Lösung stufenweise dissociiren und dann die beiden Ionen, z. B. $ClHg^+$ und Cl^- sich an die Doppelbindungen anlagern. Aus Aethylen und Quecksilberchlorid entstände so zunächst Chloräthylquecksilberchlorid, $Cl.H_2C.CH_2.Hg.Cl$, in welchem dann durch das Wasser das eine an Kohlenstoff gebundene Chlor hydrolysirt wird zum Alkohol $HO.H_2C.CH_2.Hg.Cl$, oder zum Aether $Cl.Hg.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.Hg.Cl$.