

nicht einmal nöthig, die Alkalisalze zu isoliren, es genügt vielmehr, die Lösung der Isoharnsäure in dem Schwefelkali mit viel Salzsäure zu übersättigen, den abgeschiedenen Schwefel zu filtriren, dann zu kochen und zu verdampfen, wobei sich ebenfalls das Thioxanthin, allerdings stärker verunreinigt, als bei Anwendung des Ammoniumsalzes, abscheidet.

425. Einar Biilmann: Beiträge zur Chemie der organischen Quecksilberverbindungen.

(Eingegangen am 9. Juli 1902.)

Es sind früher durch Untersuchungen von Hofmann und Sand¹⁾ und von mir²⁾ eine Reihe Quecksilberverbindungen durch Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Olefine und Allylkohol dargestellt worden. In der nun mitzutheilenden Arbeit wird die Einwirkung auf eine Reihe ungesättigter Säuren untersucht, und zwar Acrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Zimmtsäure, Fumarsäure und Mesaconsäure, von welchen jedoch nur die fünf ersten die Fähigkeit zeigen, mit Mercurisalzen Verbindungen zu bilden, worin das Quecksilber als an Kohlenstoff gebunden aufzufassen ist. Fumarsäure und Mesaconsäure gaben zwar Quecksilberverbindungen, dieselben waren aber nur die normalen Quecksilbersalze der genannten Säuren. Die mit ungesättigten Säuren erhaltenen Quecksilberverbindungen sind als Hydroxy-Mercuri-Additionsproducte aufzufassen und gehören somit zu derselben Art, wie die Aethanol- und Propylenglykol-Verbindungen von Hofmann und Sand, enthalten also die Gruppe $\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{Hg})\cdot$, worin das Quecksilber mit einem Säurerest verbunden ist, welcher natürlich sehr wohl von dem in Reaction getretenen Molekül der ungesättigten Säure herrühren kann. Die Stellung des Quecksilbers und der Hydroxylgruppe im Molekül liess sich leider bisher nicht feststellen. Es sei hier noch darauf aufmerksam gemacht, dass diejenigen untersuchten Säuren, welche nicht reagirten, sämmtlich zwei elektronegative Radicale in *trans*-Stellung enthalten, und dass dieser Umstand somit das eigentliche Hinderniss für das Eintreten der Reaction zu sein scheint. Es ist daher zu erwarten, dass die Alloximsäure mit Mercurisalzen reagiren wird.

¹⁾ Diese Berichte **33**, 1340, 1353, 1358, 2698 [1900]; **34**, 1385, 2906, 2910 [1901].

²⁾ Diese Berichte **33**, 1641 [1900].

Während die bis jetzt erwähnten Verbindungen von ungesättigten Säuren durch Additionsprozesse gebildet worden sind, wurden mit Malonsäureester und Malonsäure Substitutionsproducte erhalten, bei deren Bildung die Methylenwasserstoffatome als basische reagirt haben. Die dadurch entstandenen Stoffe enthalten das Quecksilber weniger fest gebunden, als die aus ungesättigten Säuren. Endlich wurden auch Versuche mit Aceton, Acetessigester und Acetylaceton angestellt.

1. Acrylsäure.

Im Journal für praktische Chemie, N. F. 61, Seite 223, habe ich die folgende Angabe gemacht: »Mercuriacrylat habe ich aus gefälltem Quecksilberoxyd und ca. 4-procentiger Acrylsäure durch Fällung mit Alkohol dargestellt; es ist ein weisses Pulver und enthält 69.04 pCt. Hg, während HgO , $\text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 71.7 pCt. Hg erfordert.« Obgleich die erwähnte Verbindung in Alkalien löslich war, fiel es mir damals nicht ein, das Quecksilber als an Kohlenstoff gebunden aufzufassen, indem mir die Quecksilberverbindung des Allylkohols nur unvollständig bekannt war. Indessen hat es sich nun herausgestellt, dass die Verbindung als eine Hydroxymercuriacrylsäure zu betrachten ist, wodurch ihre Bildung analog der Bildung der Aethanol- und Propylenglykol-Mercuriverbindungen von Hofmann und Sand wird. Die Constitution ist daher $\text{CH}_2(\text{OH})\text{.CHHg.CO}_2$ oder $\text{CH}_2\text{.Hg.CH(OH).CO}_2$, der empirischen Zusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_4\text{HgO}_3$ entsprechend.

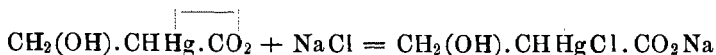
0.7192 g Sbst.: 0.5760 g HgS. — 0.3274 g Sbst.: 0.1481 g CO_2 , 0.0618 g H_2O .

$\text{C}_3\text{H}_4\text{HgO}_3$. Ber. C 12.49, H 1.39, Hg 69.48.

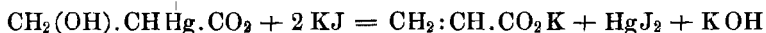
Gef. » 12.33, » 2.09, » 69.04.

Wasser löst die Verbindung nur in geringem Grade, warmes leichter als kaltes; dagegen wird sie von Säuren (auch von Essigsäure und Acrylsäure), Alkaliläugen, Ammoniakwasser und kohlen-sauren Alkalien leicht gelöst. Die ammoniakalische Lösung scheidet durch Zusatz von Ammoniumsulfid das Quecksilber als Sulfid aus. Natriumchlorid- und Ammoniumchlorid-Lösungen lösen die Verbindung auch, und die so erhaltenen Lösungen reagiren nicht alkalisch und werden von Ammoniak nicht gefällt. Dagegen haben Salzlösungen, welche Halogenionen nicht besitzen, keine besonderen lösenden Eigenschaften.

Auch von Jodkaliumlösung wird die Verbindung gelöst, und die dabei entstandene Lösung reagirt alkalisch. Man muss daher annehmen, dass Natriumchlorid nach dem Reactionsschema



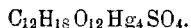
reagirt¹⁾. Mit Kaliumjodid geht die Reaction weiter; das Quecksilber wird abgespalten, und Acrylsäure wird regenerirt, ganz wie die Aethanolverbindungen in saurer Lösung durch Einwirkung von Halogenionen das Quecksilber abspalten und Aethylen bilden. Das Reactionsschema¹⁾):



erfordert die gleichzeitige Bildung von 1 Aequivalent Alkali. Es wurde durch Titiren mit ca. 0.05 *n*-Schwefelsäure und Phenolphthalein nur 0.86 gefunden. Die Reaction verläuft indessen nicht momentan; vielleicht ist sie auch in merkbarem Grade reciprok.

Auch in stark saurer Lösung reagirt die Acrylsäure mit Mercurisalzen auf dieselbe Weise. 50 ccm Mercurisulfatlösung²⁾, mit 5 ccm fast wasserfreier Acrylsäure versetzt, gaben durch passende Fällung mit Alkohol einen weissen, schmierigen Niederschlag, welcher durch Behandeln mit Alkohol sandig und filtrirbar wurde. Er wurde mit Alkohol gewaschen, ganz kurze Zeit abgesaugt (der Niederschlag ist sehr hygroskopisch und wird an der Luft bald klebrig) und sofort über Chlorcalcium gebracht und zur Gewichtsconstanz getrocknet. Ausbeute in zwei Präparationen je 8—9 g. Die Analyse ergibt, dass ein von der eben beschriebenen Verbindung abzuleitendes Sulfat mit 1 SO₄ auf 4 Hg gebildet worden war.

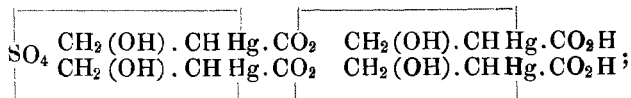
0.4447 g Sbst.: 0.1926 g CO₂, 0.0749 g H₂O. — 0.3420 g Sbst.: 0.1464 g CO₂, 0.0526 g H₂O. — 0.5847 g Sbst.: 0.4249 g HgS. — 0.4062 g Sbst.: 0.2956 g HgS. — 0.8064 g Sbst.: 0.1529 g BaSO₄. — 0.8293 g Sbst.: 0.1590 g BaSO₄.



Ber. C 11.29, H 1.41, Hg 62.82, SO₄ 7.53.

Gef. » 11.81, 11.68, » 1.86, 1.48, » 62.62, 62.73, » 7.80, 7.87.

Die Constitution kann man z. B. durch folgende Formel erklären:



doch lässt sich natürlich darüber nichts mit Bestimmtheit sagen. Die schwefelsäurehaltige Verbindung stimmt in ihren Eigenschaften mit der schwefelsäurefreien überein. Durch Kochen mit 8—10 Theilen Wasser wird sie erst schmierig, nach einiger Zeit bildet sich indessen ein sandiger, ungelöster Rest, welcher nach dem Waschen mit Wasser und

¹⁾ Mit der anderen der beiden möglichen Formeln lässt sich die Reaction auf analoge Weise schreiben.

²⁾ Ich verwende eine Lösung von 10 g Mercurioxyd in 10 ccm Schwefelsäure und 40 ccm Wasser.

Alkohol und Trocknen an der Luft ca. 40 pCt. des angewandten Sulfats beträgt. Der Niederschlag, welcher schwefelsäurefrei war, erwies sich als identisch mit der oben beschriebenen schwefelsäurefreien Hydroxymercuriacrylsäure, sowohl in den Eigenschaften, als auch in der Zusammensetzung.

0.4285 g Sbst. verlor beim Trocknen bei 96° 0.0097 g H₂O, das ist 2.36 pCt. — 0.3172 g Sbst.: 0.1424 g CO₂, 0.0484 g H₂O. — 0.2430 g Sbst.: 0.1920 g HgS.

Für die trockne Verbindung wurde somit gefunden:

C₃H₄HgO₃. Ber. C 12.49, H 1.39, Hg 69.48.
Gef. » 12.52, » 1.44, » 69.69.

Ausserdem wurde die durch Zersetzung mit Jodkalium gebildete Alkalimenge ermittelt; es wurden 0.94 Aequivalente gefunden, berechnet 1.0.

Durch Kochen mit Wasser wird also das Sulfat C₁₂H₁₈O₁₂Hg₄SO₄ einfach in ein schwefelsäurereicheres, lösliches Sulfat und das innere Salz der Hydroxymercuriacrylsäure gespalten.

Es sei noch erwähnt, dass neutrales acrylsaures Calcium in wässriger Lösung Mercurioxyd reichlich löst, indem eine alkalisch reagierende Lösung gebildet wird, welche wahrscheinlich das Calciumsalz der Hydroxymercuriacrylsäure enthält. Auch ist noch zu erwähnen, dass Acrylsäureäthylester mit Mercurisulfatlösung reagirt, dass es mir aber noch nicht gelungen ist, die dabei gebildete Verbindung zu isoliren.

In der anfänglich citirten Abhandlung im Journal für praktische Chemie habe ich das Mercurioacrylat beschrieben und dabei bemerkt, dass es leicht metallisches Quecksilber abspaltet. Ich habe nun gefunden, dass dabei Hydroxymercuriacrylsäure gebildet wird. Die Reaction ist daher: $\text{Hg}_2(\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Hg} + \text{CH}_2:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_2(\text{OH}).\text{CHHg}.\text{CO}_2$ (oder $\text{CHHg}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2$). Sie ist somit mit der Reaction zwischen Mercuronitrat und Allylalkohol analog, indem diese Substanzen, wie ich gefunden habe, nach dem Schema $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{C}_3\text{H}_5.\text{OH} = \text{Hg} + \text{C}_3\text{H}_5.\text{OHg}.\text{NO}_3 + \text{HNO}_3$ reagiren¹⁾.

2. Crotonsäure.

Ley²⁾ hat gezeigt, dass 1 Mol. Mercurioxyd mit 2 Mol. wässriger Crotonsäure eine Lösung bildet, welche von Natronlauge nicht gefällt wird, mit Schwefelwasserstoffgas aber Mercurisulfid ausscheidet. Nach Ley wäre das Ergebniss dadurch zu erklären, dass ein durch die Anwesenheit der Doppelbindung beweglich gemachtes Wasserstoffatom

¹⁾ Ueber die Verdoppelung der Formel C₃H₅OHgNO₃ s. unten.

²⁾ Diese Berichte 33, 1010 [1900].

durch Quecksilber ersetzt werde; die bei der Reaction gebildete Verbindung hat Ley jedoch nicht isolirt. In Hinblick auf die eben beschriebene Hydroxymercuriacrylsäure würde die Annahme, dass sich hier eine Hydroxymercuricrotonsäure bilde, die natürlichste sein, und meine Versuche haben sie denn auch bestätigt, obschon ich kein reines Präparat in den Händen gehabt habe.

Bei einem Versuch wurden 7 g krystallisirter Crotonsäure in 50 ccm warmem Wasser gelöst und unter Erhitzen mit 7 g Mercurioxyd versetzt, welches fast vollständig gelöst wurde. Die Lösung wurde auf 25 ccm eingeengt, gekühlt und mit 200 ccm absolutem Alkohol gefällt. Der weisse, mit Alkohol und Aether gewaschene und über Chlorcalcium getrocknete Niederschlag wurde analysirt.

0.5164 g Sbst.: 0.3124 g CO₂, 0.1040 g H₂O, das ist 16.50 pCt. C und 2.25 pCt. H. — 0.6801 g Sbst.: 0.5097 g HgS, das ist 64.60 pCt. Hg. — 0.4745 g Sbst.: 0.3547 g HgS, das ist 64.44 pCt. Hg.

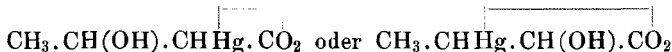
Ein anderes Präparat wurde durch Einwirkung von Crotonsäure auf Mercuriacetatlösung und Fällung mit Alkohol dargestellt. Analyse nach Trocknen über Chlorcalcium:

0.3067 g Sbst.: 0.1917 g CO₂, 0.0680 g H₂O, das ist 17.10 pCt. C und 2.47 pCt. H₂O. — 0.5854 g Sbst.: 0.4339 g HgS, das ist 63.89 pCt. Hg.

Die Zahlen zeigen deutlich, dass eine Mischung des inneren Anhydrids der Hydroxymercuricrotonsäure C₄H₆HgO₃ mit dem Crotonat derselben vorliegt; der Crotonsäureinhalt lässt sich auf Grund der Quecksilberbestimmungen zu 2.5 resp. 3.5 pCt. schätzen. Werden die Kohlenstoffbestimmungen und Wasserstoffbestimmungen hierfür corrigirt, so stimmen sie mit den berechneten Mengen überein.

C₆H₆HgO₃. Ber. C 15.88, H 1.98.
Gef. » 15.5, 15.7, » 2.1, 2.0.

In qualitativer Beziehung stimmten die beiden Präparate mit der Hydroxymercuriacrylsäure überein, und es liegt daher kein Grund vor, zu bezweifeln, dass eine Verbindung von der Constitution



gebildet worden ist.

Auch durch Einwirkung von Crotonsäure (6 g) auf Mercurisulfatlösung (50 ccm) wurde kein reines Präparat erhalten. Das über Chlorcalcium getrocknete Präparat enthielt 6.91 pCt. SO₄, 58.55 pCt. Mercuriquecksilber und 1.56 pCt. Mercuroquecksilber. Es ist indessen interessant, dass das Präparat 4.06 Atome divalentes Quecksilber auf 1 SO₄-Gruppe enthält, während eine mit der schwefelsäurehaltigen Hydroxymercuriacrylsäure analoge Verbindung 4 Atome erfordert. Endlich möchte ich noch mittheilen, dass Mercurocrotonat durch Kochen mit Wasser in Quecksilber, Crotonsäure und Hydroxymercuricrotonsäure gespalten wird.

3. Zimmtsäure.

Es wurde die Einwirkung von Mercuri-Sulfat, -Acetat und -Oxyd auf Zimmtsäure unter den verschiedensten Bedingungen geprüft, ohne dass jedoch irgend welche Verbindung oder Lösung erhalten wurde, aus welcher das Quecksilber nicht durch Alkalien bis auf Spuren als Oxyd niedergeschlagen wurde. Die Zimmtsäure scheint somit keine Mercuriverbindungen der oben beschriebenen Art zu bilden.

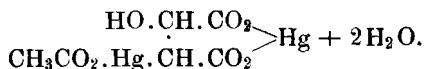
4. Maleinsäure.

Ein Derivat der Hydroxymercurimaleinsäure wurde auf folgende Weise erhalten: 20 g Mercuriacetat in 60 ccm Wasser gelöst, wurden in der Kälte mit 5 g Maleinsäure in 40 ccm Wasser versetzt. Ein geringer, gelber Niederschlag entstand dabei und wurde, als Zusatz von Essigsäure ihn nur in geringem Grade verminderte, abfiltrirt. Das Filtrat gab weder beim Erwärmen noch bei Zusatz von Wasser einen Niederschlag; es wurden daher noch 4 g Maleinsäure in 40 ccm Wasser zugesetzt, und nun durch Erhitzen ein weisser, mikrokrySTALLINER Niederschlag ausgeschieden, dessen Menge durch Kühlung gesteigert wurde. Es wurde abfiltrirt, mit essigsäurehaltigem Wasser (reines Wasser fällt die Mutterlauge noch), dann mit reinem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 7.5 g (Präparat I). Ein anderes Präparat (II) von demselben Aussehen und derselben Zusammensetzung wurde auf etwas abgeänderte Arbeitsweise erhalten.

I. 0.3504 g Sbst.: 0.1479 g CO₂, 0.0444 g H₂O. — 0.4238 g Sbst.: 0.0025 g Hg₂Cl₂, 0.3102 g HgS. — II. 0.3271 g Sbst.: 0.1480 g CO₂, 0.0388 g H₂O. — 0.2037 g Sbst.: 0.0903 g CO₂, 0.0241 g H₂O. — 0.3240 g Sbst.: 0.2434 g HgS.

C₆H₁₀Hg₂O₉. Ber. C 11.49, H 1.61, Hg 63.92.
Gef. » 11.65, 12.03, 11.79, » 1.41, 1.64, 1.56, » 63.60, 63.13.

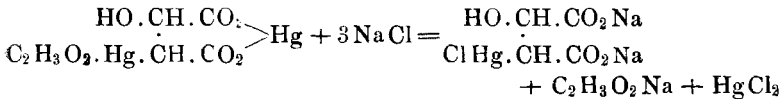
Die Verbindung ist als ein Acetat des Mercurisalzes der Hydroxymercurimaleinsäure aufzufassen und hat somit die Constitutionsformel:



Der Essigsäurerest wurde auf verschiedene Weise nachgewiesen, z. B. als Essigsäureäthylester, indem durch Controllversuche mit essigsäurefreien Mischungen jede Verwechslung beseitigt wurde.

Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol unlöslich, löst sich aber in Säuren (selbst in nicht zu verdünnter Essigsäure) leicht auf. Von Alkalilauge wird sie auch gelöst, indem jedoch, wie es die angeführte Constitutionsformel erfordert, ein Theil des Quecksilbers als Oxyd ausgeschieden wird. Im Filtrate fällt Schwefelammonium den Rest desselben als Sulfid.

Natriumchlorid löst mit schwach saurer Reaction, dem Reactionsschema



entsprechend, während Kaliumjodid mit alkalischer Reaction die Verbindung löst, indem dieselbe dadurch vollständig gespalten wird unter Bildung von Maleinsäure: $\text{C}_6\text{H}_6\text{Hg}_2\text{O}_7 + 4\text{KJ} = \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{K} + \text{C}_2\text{H}_2(\text{CO}_2\text{K})_2 + 2\text{HgJ}_2 + \text{KOH}$. Es wurde beim Titriren der Alkalimenge 1.03 und 0.95 Aequivalent statt 1 gefunden.

Die beschriebene Mercuriverbindung der Maleinsäure entspricht also in ihren Eigenschaften den Mercuriverbindungen der Acrylsäure und Crotonsäure. Auch giebt Maleinsäure mit einer salpetersauren Lösung von Mercuronitrat einen Niederschlag, welcher jedoch Kochen mit Wasser verträgt.

5. Fumarsäure.

Wässrige Lösungen der Mercurisalze der Sauerstoffsäuren werden selbst in der Hitze von Fumarsäure gefällt; der Niederschlag ist das früher nicht beschriebene Mercurifumarat. Die Fällung ist selbst in stark saurer Lösung fast vollständig. Aus 2 g Fumarsäure in 50 ccm Wasser und 25 ccm Mercurisulfatlösung wurde bei Siedehitze 4.7 g ausgeschieden, Theorie 5.4 g. Die Analyse stimmt auf die Zusammensetzung eines normalen wasserfreien fumarsauren Mercurioxyds.

0.3060 g Sbst.: 0.1687 g CO_2 . — 0.7310 g Sbst.: 0.5362 g HgS.

$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{Hg}$. Ber. C 15.27, Hg 63.73.

Gef. » 15.04, » 63.23.

Es ist ein weisses, mikrokrySTALLINISCHES Pulver, welches in Wasser und verdünnten Sauerstoffsäuren fast unlöslich ist; von Alkalien wird es zersetzt, indem das Quecksilber bis auf Spuren als Oxyd ausgeschieden wird. Von Natriumchlorid und Kaliumjodid wird es leicht gelöst; die Lösung in Kaliumjodid reagirt neutral. Aus der Lösung in Natriumchlorid fällt Cuprisulfat das schwer lösliche Cuprifumarat. Auch andere Chlor-, Jod- (oder Brom-) Metalle lösen das Mercurifumarat, indem es natürlich nur auf die Anwesenheit der Halogenionen ankommt; so giebt das Salz mit wässrigem Baryumchlorid in der Kälte eine Lösung, aus welcher beim Erhitzen das wasserfreie Baryumfumarat niedergeschlagen wird. Mit dem Angeführten stimmt es überein, dass Mercurichlorid, wie schon Rose¹⁾ 1826 gezeigt hat, nicht von neutralen Fumaraten gefällt wird. Beim

¹⁾ Pogg. Ann. 7, 87; s. auch F. L. Winkler, Repertorium für die Pharmacie 39, 53.

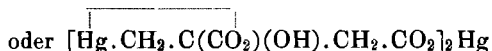
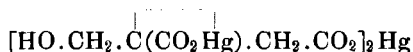
Kochen von Natriumfumaratlösung mit Mercurioxyd wird Letzteres nur spurenweise gelöst.

6. Itaconsäure.

Itaconsäure reagirt mit Mercurisulfatlösung auf ähnliche Weise wie Acrylsäure und Crotonsäure, indem erst eine schwefelsäurehaltige Substanz gebildet wird, welche beim Kochen mit Wasser eine schwefelsäurefreie Verbindung giebt. Aus 3.5 g Itaconsäure in 5 g kochendem Wasser und 25 ccm kalter Mercurisulfatlösung wurden durch Fällung mit Alkohol und Waschen mit Alkohol und Aether ca. 5 g einer weissen, specifisch schweren Verbindung erhalten (I). Aus 7 g Itaconsäure und 50 ccm Mercurisulfatlösung wurden auf dieselbe Weise 11 g (II) erhalten. Die Analysen der beiden Präparate haben indessen ergeben, dass sie kein chemisches Individuum sind; wenigstens lassen sie sich nicht durch eine einfache Formel ausdrücken. Beide Präparate enthalten sehr nahe 10 Atome Kohlenstoff auf 3 Atome Quecksilber:

Gef. I C 12.26, H 1.59, Hg 60.30, SO₄ 5.94.
 » II » 12.37, » 2.09, » 59.54, » 5.56, 5.72.

Die Substanz gewinnt aber dadurch Interesse, dass sie durch Kochen mit Wasser die ganze Schwefelsäuremenge abspaltet und ein Mercurisalz einer Hydroxymercuriitaconsäure bildet. Die Constitution derselben muss



sein, und die Verbindung enthält 3 Moleküle Krystallwasser.

0.3082 g Sbst.: 0.1435 g CO₂, 0.0495 g H₂O. — 0.4498 g Sbst.: 0.3300 g HgS.

C₁₀Hg₃H₁₀O₁₀ + 3H₂O. Ber. C 12.70, H 1.71, Hg 63.58.

Gef. » 12.70, » 1.78, » 63.24.

Aus 3.5 g des Rohmaterials wurde durch einstündiges Kochen mit 100 g Wasser ca. 3 g dieser Verbindung erhalten. Von der Lösung wurde ein willkürlicher Theil analysirt. Es wurden 0.3631 g BaSO₄ und 0.0887 g HgS gefunden, das ist 4SO₄ auf 1 Hg.

Das Präparat war ein äusserst schwach röthlich gefärbtes Pulver; in vollständig reinem Zustande ist die Verbindung wohl weiss. In Wasser ist sie unlöslich, mit Alkalilauge wird in der Kälte ein Theil des Quecksilbers abgeschieden, wie es die angeführten Formeln verlangen; durch Kochen werden die alkalischen Lösungen trübe, indem metallisches Quecksilber ausgefällt wird. Säuren lösen leicht, ebenso wässrige Lösungen der Chlor- und Jod-Metalle; die Lösung in Jodkaliumlösung reagirt alkalisch. Die Zersetzung scheint aber hier wie bei

der Acrylsäure keine vollständige zu sein; durch längere Einwirkung von Jodkalium in der Hitze wurden 1.66 Aequivalent Kaliumhydroxyd gebildet, während eine totale Abspaltung des Quecksilbers 2.0 erfordert. Wird die schwefelsaure Lösung mit geringeren Mengen Kaliumjodid versetzt, so wird ein gelber Niederschlag gebildet, welcher sehr unbeständig ist und bald Mercurijodid ausscheidet. Werden mehr als 4 Moleküle Jodkalium auf 1 Molekül der Mercuriverbindung angewandt, dann wird sofort Mercurijodid gebildet. Der gelbe Niederschlag scheint demnach eine Verbindung von Mercurijodid mit einem Jodid der Hydroxymercuriitaconsäure zu sein.

7. Citraconsäure.

20 g Mercuriacetat, in 60 ccm Wasser gelöst, wurden in der Kälte mit 5 g Citraconsäure in 40 ccm Wasser versetzt; beim Erhitzen bis auf 60° fiel ein weisser, specifisch schwerer, mikrokrystallinischer Niederschlag aus, welcher in der Hitze abfiltrirt wurde. Nach Waschen mit essigsäurehaltigem Wasser, reinem Wasser und Alkohol wurde an der Luft getrocknet. Ausbeute 8 g. Das lufttrockne Salz wurde analysirt.

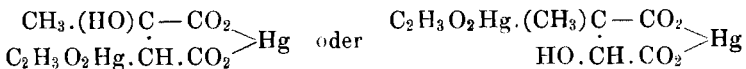
0.4915 g Sbst.: 0.2238 g CO₂, 0.1051 g H₂O. — 0.3577 g Sbst.: 0.2544 g HgS.

Dieses entspricht der empirischen Zusammensetzung C₇H₁₄Hg₂O₁₀
= C₇H₈Hg₂O₇ + 3H₂O.

Ber. C 12.75, H 2.14, Hg 60.82.

Gef. » 12.42, » 2.38, » 61.31.

Die Verbindung ist als das Acetat des Mercurisalzes einer Hydroxymercuricitraconsäure aufzufassen, den Constitutionsformeln



entsprechend. Sie ist in Wasser und Alkohol unlöslich, löst sich aber in Säuren auf. Von Alkalien wird ein Theil des Quecksilbers als Oxyd ausgeschieden, was mit den angeführten Formeln übereinstimmt. Aus der alkalischen Lösung wird das Quecksilber durch Schwefelammonium als Sulfid gefällt. Den Chlor-, Brom- und Jod-Alkalimetallen gegenüber verhält die Verbindung sich ebenso wie die Hydroxymercurimaleinsäure. Jodkalium scheint jedoch das Quecksilber schwieriger abzuspalten. Eine vollständige Spaltung nach der Gleichung

C₇H₈Hg₂O₇ + 4KJ = C₂H₃O₂K + C₅H₄O₄K₂ + 2HgJ₂ + KOH
erfordert, dass 1 Aequivalent Alkali gebildet werde. Es wurden nur 0.82 gefunden.

8. Mесаconsäure.

Mesaconsäure giebt wie Fumarsäure keine Mercuriverbindung mit kohlenstoffgebundenem Quecksilber, sondern nur das auch in Säuren schwer lösliche Mercurisalz. Dasselbe scheint früher nicht beschrieben worden zu sein¹⁾. Aus 3.5 g Mесаconsäure in 50 ccm warmem Wasser und 25 ccm Mercurisulfatlösung wurden nach Waschen mit Wasser, Alkohol und Trocknen an der Luft 4.2 g mesaconsaures Mercurioxyd erhalten. Es ist ein weisses, mikrokrySTALLINISCHES Pulver und enthält 1 Molekül Krystallwasser.

0.3525 g Sbst.: 0.2231 g CO₂, 0.0739 g H₂O. — 0.3093 g Sbst.: 0.1951 g CO₂, 0.0435 g H₂O. — 0.5538 g Sbst.: 0.3676 g HgS.

C₅H₄O₄Hg + H₂O. Ber. C 17.33, H 1.73, Hg 57.84.
Gef. » 17.26, 17.20, » 2.33, 1.56, » 57.22.

0.5525 g Sbst. verloren im Vacuum über Chlorcalcium 0.0010 g = 0.18 pCt., demnächst bei ca. 96° 0.0263 g = 4.76 pCt., zusammen 4.94, ber. für 1 H₂O: 4.94. Ueber Wasser wurden in 12 Stunden 0.0274 g Wasser aufgenommen, dann langsam noch 0.0056 g.

In Löslichkeitsverhältnissen und Zersetzungen ist die Verbindung dem fumarsauren Mercurioxyd analog.

9. Malonsäureäthylester.

Durch Einwirkung von Mercuriacetat in wässriger Lösung auf Malonsäureester werden die Methylenwasserstoffatome substituirt. 20 g nicht ganz trocknes Mercuriacetat, in 120 g Wasser gelöst, wurden mit 7½ ccm Malonsäureester geschüttelt, filtrirt und einen Augenblick auf 80° erhitzt und dann sofort mit Wasser gekühlt. Es entstand eine breiartige Masse von langen, weissen, schräg abgeschnittenen Krystallnadeln, welche abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und abgesaugt wurden. Ausbeute 11 g. Derselbe Niederschlag scheidet sich auch beim Stehen der nicht erwärmten Lösung langsam aus.

Das Präparat wurde lufttrocken analysirt.

0.4060 g Sbst.: 0.2735 g CO₂, 0.1123 g H₂O. — 0.6068 g Sbst.: 0.4128 g CO₂, 0.1478 g H₂O. — 0.4828 g Sbst.: 0.3117 g HgS.

Die Zusammensetzung ist somit C₁₁H₂₀Hg₂O₁₀.

C₁₁H₂₀Hg₂O₁₀. Ber. C 18.52, H 2.80, Hg 56.22.
Gef. » 18.37, 18.54, » 2.44, 2.69, » 55.65.

Die Verbindung ist als das Acetat eines Dimercurimalonsäureesters aufzufassen: (CH₃.CO₂Hg)₂C(CO₂C₂H₅)₂ + 2 H₂O.

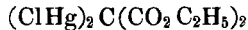
¹⁾ Baup (Ann. d. Chimie et de Physique 3 S. 33, 193 [1851]) giebt an, dass Mесаconsäure Mercuronitrat fälle, neutrale mesaconsaure Salze Mercurichlorid. Ich habe gefunden, dass mesaconsaures Calcium nicht Sublimatlösung fällt; mesaconsaures Mercurioxyd wird dagegen von Calciumchloridlösung gelöst.

Krystallwasserbestimmung: 0.5712 g verloren beim Stehen über Chlorcalcium 0.0285 g (das ist 4.99 pCt., berechnet 5.05) und nahmen beim Stehen über Wasser wieder 0.0295 g auf.

Die Verbindung, welche in Wasser sehr schwer löslich ist, sich aber in Mineralsäuren leicht löst, erweist sich als Acetat, indem durch Uebergiessen mit 10-procentiger Schwefelsäure schon in der Kälte Essigsäure ausgetrieben wird. Es wird dabei das entsprechende Sulfat gebildet, welches man, wenn nicht zu viel Säure angewendet wurde, sofort in festem Zustande erhalten kann: 0.4802 g von dem über Chlorcalcium getrockneten Präparat gab 0.1646 g BaSO₄, das ist 14.10 pCt. SO₄, berechnet für SO₄Hg₂(CO₂C₂H₅)₂ 14.66 pCt.

Das Sulfat ist weiss und krystallinisch und in Wasser leicht löslich.

Die schwefelsaure Lösung des Acetats giebt mit nicht zu grossen Mengen Ammoniumchlorid das entsprechende Chlorid



als weissen, sehr schwer löslichen Niederschlag. Nach Trocknen im Wasserdampftrockenschranke wurde es analysirt:

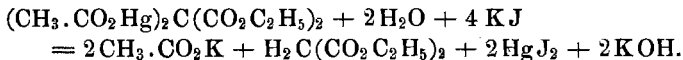
0.2351 g Sbst.: 0.1160 g CO₂, 0.0342 g H₂O. — 0.4451 g Sbst. mit Soda erhitzt und nach Volhard titirt, entsprach 14.6 ccm einer Silbernitratlösung mit 1.0203 g Ag in 100 ccm.

C₇H₁₀O₄Hg₂Cl₂. Ber. C 13.34, H 1.60, Hg 63.63, Cl 11.26.

Gef. » 13.46, » 1.62, » 62.02, » 11.01.

Das Salz scheint somit nicht ganz rein zu sein. Man darf nicht überschüssiges Ammoniumchlorid verwenden, weil das Quecksilber dann abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt wird.

Jodkalium wirkt nach folgender Gleichung ein:



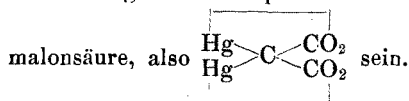
Es wurden durch Titiren 1.92 Aequivalente KOH gefunden, Theorie 2.0.

Von Natronlauge wird das Acetat in der Kälte nur sehr langsam gelöst, beim Kochen dagegen leicht und scheinbar unter Verseifen. Es wird kein Quecksilberoxyd dabei gefällt. Aus Methyl- oder Aethyl-Alkohol kann das Salz leicht umkrystallisirt werden.

10. Malonsäure.

40 ccm Mercurisulfatlösung wurden in der Kälte mit 1.5 g Malonsäure in 8 ccm Wasser versetzt, das ist ca. 3 Atom-Gew. Quecksilber und 1 Mol.-Gew. Malonsäure. Die Mischung schied aber erst bei schwachem Erhitzen einen weissen, mikrokrySTALLINEN Niederschlag aus. Er wurde abfiltrirt und abgesaugt, mit sehr verdünnter Schwefelsäure,

Wasser und Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 6.5 g. Das Präparat muss das innere Salz einer Dimercurimalonsäure, also



Die Analyse von diesen und anderen Präparaten zeigten zwar einen kleinen Schwefelsäuregehalt, welcher jedoch nicht durch Waschen zu entfernen ist. Die unten als gefunden angeführten Procentmengen sind daher auf schwefelsäurefreie Substanz umgerechnet.

0.6314 g Sbst.: 0.0237 g BaSO₄, das ist 1.54 pCt. SO₄. — 0.5335 g Sbst.: 0.1305 g CO₂, 0.0345 g H₂O. — 0.6325 g Sbst.: 0.5236 g HgS.

C₃Hg₂O₄ + 3H₂O. Ber. C 6.49, H 1.08, Hg 72.23.
Gef. » 6.82, » 0.74, » 72.36.

Von kaustischen und kohlen-sauren Alkalien wird die Verbindung leicht und vollständig gelöst. Die Lösung in Natriumcarbonat wird von Kaliumpermanganat schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt, indem Manganoxyde ausgeschieden werden. Dagegen reducirt die Malonsäure unter denselben Verhältnissen nicht Kaliumpermanganat, selbst wenn die Lösung kurze Zeit bis zum Sieden erhitzt wird. Mit Schwefelammonium geben die alkalischen Lösungen einen Niederschlag von Mercurisulfid.

Ammoniakwasser löst nur theilweise, Salmiaklösung dagegen vollständig, die so gebildete Lösung reagirt alkalisch, scheidet jedoch mit Ammoniak Quecksilberamidchlorid aus.

Auch von Jodkaliumlösung wird sie vollständig und mit alkalischer Reaction gelöst. Es wurde (mit Correction für anwesende Schwefelsäure) gefunden, dass dabei 1.86 Aequivalente Alkali gebildet wurden, während das Reactionsschema — CH₂C₂O₄ + 4KJ + 2H₂O = CH₂C₂O₄K₂ + 2HgJ₂ + 2KOH — 2.0 Aequivalente erfordert.

Eine complicirtere Mercuriverbindung der Malonsäure wurde erhalten durch Einwirkung von 6 g Malonsäure in 30 ccm Wasser auf 50 ccm Mercurisulfatlösung. Schon bei gewöhnlicher Temperatur entstand in wenigen Sekunden ein weisser, mikrokrySTALLINER, specifisch schwerer Niederschlag, welcher mit Wasser und Alkohol gewaschen wurde. Das Präparat ist ganz oder fast schwefelsäurefrei, indem Schwefelsäure nur in einem Falle nachgewiesen wurde, wo die in 20 g anwesende Schwefelsäure zu einer einzigen Reaction concentrirt wurde.

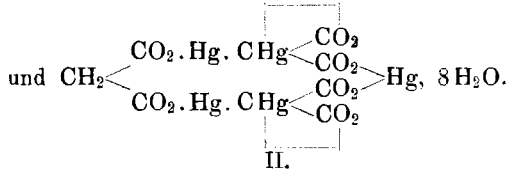
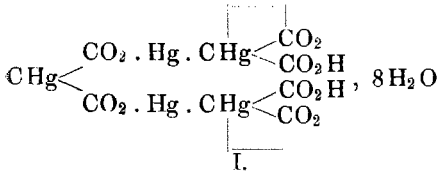
Ausbeute in jedem Versuch 10—11 g.

Die Zusammensetzung entspricht C₉H₁₈Hg₅O₂₀.

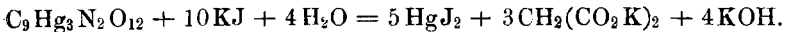
0.4534 g Sbst.: 0.1254 g CO₂, 0.0413 g H₂O. — 0.2733 g Sbst.: 0.0738 g CO₂, 0.0313 g H₂O. — 0.4398 g Sbst.: 0.3536 g HgS.

C₉H₁₈Hg₅O₂₀. Ber. C 7.46, H 1.26, Hg 69.18.
Gef. » 7.70, 7.37, » 1.07, 1.17, » 69.31.

Es sind hier zwei Constitutionsformen möglich:



Für beide Formeln wird die durch Einwirkung von Jodkalium gebildete Alkalimenge zu 4 Aequivalenten auf 9 Kohlenstoffatome berechnet:



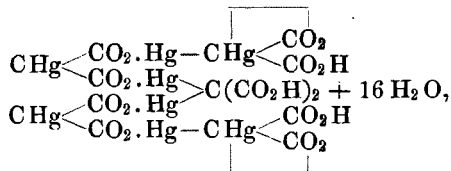
Gefunden 3.99 Aequivalente. Dagegen stimmt nur mit I der Befund überein, dass die Verbindung in Alkalien ohne Ausscheidung von Mercurioxyd löslich ist. Ausserdem können die 2 basischen Wasserstoffatome, welche I erfordert, durch Titriren bestimmt werden: nämlich durch Lösen in überschüssiger, titrirter Natronlauge, Zusatz von Phenolphthalein und Rücktitriren mit Schwefelsäure. Es wurde dabei 1.98 Aequivalente Alkali gebraucht, berechnet 2. Dass die Verbindung nicht ein malonsaures Salz der Dimercurimalonsäure ist, geht auch daraus hervor, dass sie an siedendes Barytwasser keine Malonsäure abgibt. Alle diese Eigenschaften stimmen also mit I überein, und die Verbindung ist daher als ein Salz der Monomercurimalonsäure mit der Dimercurimalonsäure aufzufassen.

In der Hoffnung, die Monomercurimalonsäure selbst zu gewinnen, wendete ich nun einen noch grösseren Ueberschuss von Malonsäure an, erhielt jedoch nur eine andere schwer lösliche Verbindung von Monomercurimalonsäure mit Dimercurimalonsäure. Aus 6 g Malonsäure in 30 ccm Wasser und 25 ccm Mercurisulfatlösung entstand ein weisser, mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag (4 g), welcher nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol und Trocknen an der Luft die Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{Hg}_8\text{O}_{36}$ hatte.

0.4358 g Sbst.: 0.1223 g CO_2 , 0.0528 g H_2O . — 0.4603 g Sbst.: 0.3550 g HgS .

$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{Hg}_8\text{O}_{36}$. Ber. C 7.53, H 1.59, Hg 66.31.
Gef. » 7.65, » 1.35, » 66.48.

Hiernach wäre die Verbindung analog der vorigen als



aufzufassen. Von Jodkalium wird sie demgemäss unter Freiwerden von Kaliumhydroxyd zersetzt. Gefunden 5.9 Aequivalente pro Mol., berechnet 6.

Uebrigens stimmen die beiden letzten Verbindungen in qualitativer Hinsicht mit der Dimercurimalonsäure überein.

Mit Aethylmalonsäure und äthylmalonsaurem Aethyl konnte ich keine Quecksilberverbindungen erhalten.

11. Aceton.

Denigés¹⁾ erhielt durch Einwirkung von 0.1-procentiger, wässriger Acetonlösung auf das gleiche Volumen einer Lösung von 5 g Mercurioxyd in 20 ccm concentrirter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser einen weissen Niederschlag, welcher bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $[2\text{HgSO}_4, 3\text{HgO}] 4\text{CO}(\text{CH}_3)_2$ haben sollte, nach dem Trocknen bei 110° dagegen $2\text{HgSO}_4, 3\text{HgO}, \text{CO}(\text{CH}_3)_2$. Oppenheimer²⁾ hat indessen gezeigt, dass auch das bei 100° getrocknete Präparat am nächsten der letzten Formel kommt. Ich habe nun aus Denigés' Mercurisulfatlösung und überschüssigem Aceton (5 ccm Aceton und 125 ccm Wasser) 3 g desselben Niederschlages erhalten. Er wurde mit Wasser und Alkohol gewaschen und bei 96° getrocknet.

0.4870 g Sbst.: 0.0561 g CO_2 , 0.0182 g H_2O . — 0.5504 g Sbst.: 0.1964 g BaSO_4 , 0.4936 g HgS .

$2\text{HgSO}_4, 3\text{HgO}, \text{CO}(\text{CH}_3)_2$	Ber. C 2.77, H 0.46, Hg 77.06, SO_4 14.78.
(Denigés)	Gef. » 2.96, » 0.54, » 76.72, » 14.85 ³⁾ .
(Oppenheimer)	» 3.39, » 0.536, » 76.59, » 14.94 ³⁾ .
(Billmann)	» 3.14, » 0.43, » 77.62, » 14.69.

Die Verbindung wird nicht von Natronlauge zersetzt und selbst durch Kochen damit nur schwach gelblich gefärbt. Von Kaliumjodid wird sie gespalten; die Lösung reagirt alkalisch. Auch Natriumchlorid spaltet das Quecksilber ab.

Durch Einwirkung von Aceton auf eine concentrirtere Mercurisulfatlösung, nämlich die von mir sonst gebrauchte (siehe S. 2573, Anm. 2),

¹⁾ Compt. rend. 126, 1868; 127, 963.

²⁾ Diese Berichte 32, 986 [1899].

³⁾ Denigés und Oppenheimer geben nicht SO_4 , sondern H_2SO_4 an, resp. 15.15 und 15.24 pCt.

erhielt ich eine andere Acetonverbindung. 25 ccm Mercurisulfatlösung wurden mit 10 ccm Aceton versetzt. Die Mischung wurde kurze Zeit gekocht und schied nun beim Stehen einen weissen, krystallinischen Niederschlag (3 g) aus. Derselbe wurde mit Wasser und Alkohol gewaschen und bei 96° getrocknet.

0.6186 g Sbst.: 0.0931 g CO₂, 0.0333 g H₂O. — 0.6541 g Sbst.: 0.2641 g BaSO₄, 0.5698 g HgS.

Die gefundenen Mengen stimmen mit der Formel 5 HgSO₄, 5 HgO, 3 CO(CH₃)₂ überein. Die Verbindung hat jedoch — wohl beim Waschen — etwas Schwefelsäure verloren.

5 HgSO₄, 5 HgO, 3 CO(CH₃)₂. Ber. C 3.95, H 0.66, Hg 73.19, SO₄ 17.52.
Gef. » 4.01, » 0.60, » 75.0, » 16.61.

Jodkaliumlösung, Chlornatriumlösung und Natronlauge gegenüber verhält diese Verbindung sich wie die andere.

12. Acetessigester.

K. A. Hofmann¹⁾ erhielt aus Acetessigester und schwacher Mercurinitratlösung bei niedriger Temperatur die Verbindung CH₃.CO.CHg.CO₂C₂H₅, Lippmann²⁾ dagegen die Verbindung (CH₃.CO.CH.CO₂C₂H₅)₂Hg durch Einwirkung von Mercurichlorid auf Natriumacetessigester.

Eine Verbindung, welche dem Aceton-Mercurisulfat analog zu sein scheint, erhielt ich durch Versetzen von 25 ccm schwach erwärmter Mercurisulfatlösung mit 7 ccm Aceton und Fällung mit 200 ccm Alkohol. Ein weisser, erst schmieriger, beim Stehen jedoch filtrirbar werdender Niederschlag fiel aus, wurde abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen und an der Luft getrocknet und so analysirt.

0.3632 g Sbst.: 0.1181 g CO₂, 0.0567 g H₂O. — 0.5464 g Sbst.: 0.1520 g BaSO₄. — 0.7755 g Sbst.: 0.5802 g HgS.

Dieses entspricht der Zusammensetzung C₁₂H₁₈Hg₅O₃(SO₄)₂:

Ber. C 9.15, H 1.80, Hg 63.63, SO₄ 12.20.

Gef. » 8.88, » 1.58, » 64.43, » 11.45.

Die Verbindung muss dann die Formel 2CH₃.CO.CH₂.CO₂C₂H₅, 3HgO, 2HgSO₄, 4H₂O haben.

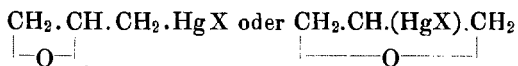
Krystallwasserbestimmung: 0.5640 g Sbst. verlieren bei 96° 0.0284 g, das ist 5.04 pCt. Berechnet für 4H₂O: 4.58 pCt.

Die Verbindung ist in Salzsäure und anderen Säuren löslich, wird aber von Natron nur theilweise gelöst.

Aus Aethylacetessigsäureäthylester konnte ich keine Mercuriverbindungen darstellen; dagegen wurden mit Acetylaceton mehrere Mercuriverbindungen erhalten und analysirt; es waren aber nicht trennbare Mischungen.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2215 [1898]. ²⁾ Zeitschr. f. Chemie 1869, 29.

Trotzdem die Quecksilberverbindungen des Allylkohols erst neuerdings entdeckt worden sind, wurde ihre Constitution schon verschieden aufgefasst. Diese Verbindungen wurden zuerst von Hofmann und Sand ¹⁾ beschrieben, und auf Grund der Existenz der Allenverbindungen, C_3H_5HgX , und der Beziehungen dieser zu den Verbindungen C_3H_5OHgX wurden Letztere von Hofmann und Sand als $X.Hg.CH:CH.CH_2.OH$ betrachtet. Einige Wochen später habe ich meine Untersuchungen über denselben Gegenstand veröffentlicht ²⁾ und dabei nachgewiesen, dass die einzige genauer beschriebene Allenverbindung, das Nitrat, sich nicht auf die von Hofmann und Sand ³⁾ angegebene Weise darstellen lässt, indem unter den angegebenen Bedingungen ein Nitrat der sauerstoffhaltigen Reibe gebildet wird, dass also eine Verbindung mit der Zusammensetzung $C_3H_5OHgNO_3$ dabei entsteht, und zwar in stark saurer Lösung, während die Allyloxydverbindungen nach Hofmann und Sand erst durch Einwirkung von Alkalien auf die Allenverbindungen gebildet wurde. Auch das saure Allenmercurisulfat konnte ich nicht erhalten; es wurde ein von mir beschriebenes, normales Sulfat $(C_3H_5OHg)_2SO_4, 4H_2O$ gebildet. Ich fand es daher natürlicher, die sauerstoffhaltigen Verbindungen als den Aethyläthermercuriverbindungen von Hofmann und Sand analog aufzufassen, den Constitutionsformeln



entsprechend ⁴⁾, also Formeln, in welchen das Sauerstoffatom anhydridartig gebunden ist, und welche keine Doppelbindung enthalten. Kurze Zeit später haben dann Hofmann und Sand ⁵⁾ auch selbst nachgewiesen, dass das Allenmercurinitrat nicht auf die erst angegebene Weise dargestellt werden kann, sondern dass unter diesen Bedingungen das von mir beschriebene Nitrat $C_3H_5OHgNO_3$

¹⁾ Diese Berichte 33, 1358 [1900]. ²⁾ ibid. 1641.

³⁾ ibid. 1359.

⁴⁾ Vergl. auch diese Berichte 33, 2201 [1900].

⁵⁾ ibid. 2692. In derselben Abhandlung machen die HH. Hofmann und Sand mich auf einen Rechenfehler aufmerksam. Das von mir als Aethanolmercurisulfat aufgefasste Präparat wird nun mit der Verbindung $C_6Hg_4(S_2O_8)O_4H_{10}$ von Hofmann und Sand identisch, und eine neue Quecksilberbestimmung und eine Verbrennung in einer übrig gebliebenen Probe bestätigte die Identität zwischen den beiden Präparaten.

0.1634 g Sbst.: 0.0435 g CO_2 , 0.0320 g H_2O . — 0.4063 g Sbst.: 0.3292 g HgS.

$C_6Hg_4(S_2O_8)O_4H_{10}$. Ber. Hg 70.34, SO_4 16.86, C 6.32, H 0.87.

Hofmann und Sand gef. » 69.20, » 16.29, » 7.12, » 1.69.

Billmann » » 69.84, » 7.16, » 2.18.

entsteht. Sie geben zunächst die Bedingungen für die Bildung des Allenmercurinitrats an, wogegen man nähere Aufklärungen über die Bildung des sauren Allensulfats vermisst. In derselben Abhandlung verlassen Hofmann und Sand die erst verfochtene, von mir als unhaltbar nachgewiesene Formel für die Verbindungen C_3H_5OHgX und halten es für wahrscheinlich, dass die Formeln dieser Verbindungen und der Allenverbindungen zu verdoppeln sind, während für die in der Zwischenzeit entdeckten Propylenglykolmercuriverbindungen die einfachen Formeln beizubehalten sind. Noch später ist es Sand¹⁾ gelungen, durch Einwirkung von Jod auf Allyloxydmercurijodid das Quecksilber abzuspalten und das Diepijodhydrin von Stoehr zu erhalten. Indessen scheint es mir nicht angängig zu sein, auf diese Reaction zu bauen, so lange das Molekulargewicht einer Allyloxydmercuriverbindung selber unbekannt ist, und ich habe deshalb eine Molekulargewichtsbestimmung von Allyloxydmercuribromid nach der Siedemethode in Aethylenbromid als Lösungsmittel ausgeführt. Es wurde dabei gefunden, dass die Formeln, wie von Hofmann und Sand angenommen, zu verdoppeln sind.

1.3154 g Sbst. in 102.2 g Aethylenbromid, Siedepunkterhöhung 0.141°. C_3H_5OHgBr . Mol.-Gew. ber. 337. — $C_6H_{10}O_2Hg_2Br_2$. Mol.-Gew. ber. 674. Mol.-Gew. gef. 605.

Das Aethylenbromid gehört ja leider zu den associirenden Lösungsmitteln, und weitere Molekulargewichtsbestimmungen mit anderen Lösungsmitteln sind daher anzustreben; aber durch das gefundene Molekulargewicht wird die Annahme, dass die Allyloxydverbindungen und das Stoehr'sche Diepijodhydrin denselben Kohlenstoffsauerstoffsechsechtring enthalten, zulässig, und die Verbindungen werden daher als anhydridartige Körper aufzufassen sein, welche den Aethylätherverbindungen analog sind und keine Doppelbindung enthalten. Indessen wird die Frage nach der Constitution der genannten Verbindungen dadurch nicht erledigt, indem der Bau des Diepijodhydrins nicht mit Sicherheit festgestellt worden ist.

Schliesslich sei mir eine kurze historische Bemerkung gestattet. P. Köthner²⁾ und K. Hofmann³⁾ haben über die Priorität in Bezug auf eine Verbindung gestritten, welche ein durch Quecksilber substituierter Acetaldehyd zu sein scheint. Die ersten Repräsentanten dieser Körpergruppe sind aber wahrscheinlich schon 1851 von Sobrero und Selmi⁴⁾ dargestellt worden und demnächst in demselben Jahre von Ch. Gerhardt⁵⁾ etwas näher untersucht. Letzterer erhielt durch

¹⁾ Diese Berichte 34, 1385 [1901].

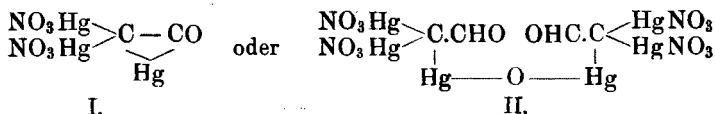
²⁾ ibid. 31, 2475 [1898].

³⁾ Diese Berichte 31, 2783 [1898].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 80, 108.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 80, 111.

Einwirkung von Mercurinitrat auf Alkohol einen Niederschlag von der unten angeführten Zusammensetzung, während die Mutterlauge Mercurinitrat enthielt. Beim Arbeiten nach Gerhardt's Verfahren erhielt ich einen weissen Niederschlag, welcher mit Cyankaliumlösung Aldehydharz gab und somit das Nitrat eines Trimercurialdehyds zu sein scheint. Gerhardt's Analysen deuten auf eine der folgenden Formeln hin:



I.

II.

I. Ber. Hg 78.55, C 3.14,

N 3.67, H 0.00.

II. » » 77.64, » 3.10,

» 3.66, » 0.13.

Gef. v. Gerhardt » 78.4, » 2.7, 2.9, 2.9, » 3.3, » 0.4, 0.3, 0.3.

Ein der Verbindung II analoges Nitrat $\text{NO}_3\text{Hg} \rangle \text{C} \cdot \text{CHO}$ ist von K. A. Hofmann¹⁾ beschrieben.

Kopenhagen, Chem. Laborat. der polytechn. Lehranstalt.

426. Herman Decker: Ueber einige Ammoniumverbindungen. Achte Mittheilung: Zur Geschichte der Oxydihydrobasen.

(Eingegangen am 15. Juli 1902).

Gelegentlich einer Zusammenstellung der Studien über die Einwirkung von Alkalien auf die Jodmethylate der Cyclaminbasen habe ich die in diesen Berichten zuerst ausgesprochenen²⁾, später³⁾ nochmals discutirten Ansichten und neuen Formeln auf die einzelnen Fälle⁴⁾ angewandt. Da die Frage noch actuelles Interesse besitzt und mir noch immer die ursprünglich Bernthsen'sche Auffassung und Formeln zugeschrieben werden, unter deren Herrschaft der grösste Theil⁵⁾ meines experimentellen Materials beschrieben worden ist, wiederhole ich hier den Schlusspassus der erwähnten Publication, welcher die 5 Sätze enthält, zu denen ich 1892 gekommen war.

I. Als primäres Product der Einwirkung kaustischer Alkalien auf die Jodmethylate des Chinolins und ähnlicher Verbindungen erscheinen die Ammoniumhydroxyde, die zu isoliren nicht gelang, da dieselben sofort in isomere Verbindungen übergehen.

¹⁾ l. c. 2787.

²⁾ Diese Berichte 25, 3327 [1892].

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 47, 222 [1893].

⁴⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1893.

⁵⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 45, 160—200 [1892].