

H<sub>2</sub>O. — 0.1383 g Sbst.: 18.9 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung: 0.1412 g Sbst.:  
19.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung.

CoO.2CoO<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O. Ber. Co 60.41, H 1.36, O 10.92.  
Gef. » 61.02, 60.84, » 1.26, 1.52, » 10.93, 10.76.

Bei 110° trat keine Gewichtsabnahme ein, während bei heller Gluth 15.60 Gewichtsprocente an Sauerstoff + Wasser entwichen, was dem Uebergang in Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ziemlich genau entspricht (berechnet 17.7 pCt.).

Gemäss der bedeutenden Fähigkeit des Kobalts, höhere Oxyde zu bilden, ist diese Verbindung weit beständiger als das vorerwähnte Nickelonickelit. Verdünnte Schwefelsäure greift in der Kälte nicht an, und selbst concentrirte Säure wirkt erst in der Hitze unter Sauerstoffentwicklung. Starke Salzsäure dagegen macht alsbald Chlor frei.

### 507. K. A. Hofmann und E. Seiler: Verbindungen von Quecksilberchlorid und Alkoholen mit Dicyclopentadiën.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. August 1906.)

Wie K. A. Hofmann und Julius Sand<sup>1)</sup> gefunden haben, lagern sich Quecksilbersalze an Aethylendoppelbindungen an und liefern dann secundär unter Abspaltung von Säure substituirte Aethene, z. B. XHg.CH:CH<sub>2</sub>, oder durch hydrolytische Lostrennung des primär an Kohlenstoff getretenen Säurerestes die Abkömmlinge von Alkoholen und Aethern, z. B. XHg.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.OH resp. XHg.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.O.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.HgX.

Eigenthümliche Fälle solcher Aetherbildungen beobachteten wir kürzlich bei der Einwirkung von Quecksilberchlorid auf alkoholische Lösungen von Dicyclopentadiën. Je nach der Natur des Alkohols entstanden verschiedene Producte, deren genauere Untersuchung ergab, dass mit dem Eintritt der Chlorquecksilbergruppe in das Dicyclopentadiën auch die Anlagerung von Alkoxy! erfolgt war. Isolirt wurden die Verbindungen mit Methyl-, Aethyl- und Amyl-Alkohol.

Das einfache Cyclopentadiën reagirt zwar, wie J. Thiele<sup>2)</sup> schon kurz bemerkte, sehr prompt gegen Quecksilberchlorid, aber der so entstehende, undeutlich krystalline Niederschlag ist in allen uns bekannten Flüssigkeiten unlöslich und kann demnach als ein hochmolekulares Polymerisationsproduct angesehen werden. Wir begnügten uns damit, die Analysenformel (cf. Thiele loc. cit.) C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(HgCl)<sub>2</sub> festzustellen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1340 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 71 [1901].

Für das aus alkoholischen Lösungen von Monocyclopentadien und Quecksilberchlorid erhaltene, mit heissem Alkohol und Aether getrocknete Präparat fanden wir folgende Procente:

$C_5H_4Hg_2Cl_2$ . Ber. C 11.22, H 0.75, Hg 74.77, Cl 13.27.  
Gef. » 11.02, » 1.17, » 73.72, » 13.01.

Eigenthümlich ist die unter der alkoholischen Flüssigkeit auch bei Ausschluss von Licht und Luft auftretende Braunviolettfröbung der ursprünglich weissen Fällung.

Leicht löslich und gut krystallisirbar sind dagegen die Derivate des Dicyclopentadiens.

Um die Methoxylverbindung  $ClHg.C_{10}H_{12}.OCH_3$  zu erhalten, haben wir 35 g Quecksilberchlorid in 200 ccm Methylalkohol (acetonfrei!) gelöst und mit 5 ccm Dicyclopentadien vermischt. Nach zweitägigem Stehen bei ca.  $15^{\circ}$  wird abfiltrirt und das Filtrat siedend heiss mit soviel Wasser versetzt, dass eine bleibende Trübung erscheint. Beim Abkühlen scheiden sich schöne Krystalle ab, die man aus einer Mischung von 2 Vol. Methylalkohol und 1 Vol. Wasser umkrystallisirt. Das in einer Ausbeute von 10—12 g erhaltene Product bildet schwach gelbliche, fast farblose, spitze Nadeln vom Schmp.  $133^{\circ}$ , die in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Gasolin, Eisessig leicht löslich sind.

0.1704 g Sbst.: 0.2101 g  $CO_2$ , 0.0615 g  $H_2O$ . — 0.1867 g Sbst.: 0.2299 g  $CO_2$ , 0.0664 g  $H_2O$ . — 0.2902 g Sbst. nach Glühen mit Soda: 0.1049 g AgCl. — 0.1535 g Sbst. nach Lösen in Salzsäure: 0.0891 g HgS.

$ClHg.C_{10}H_{12}.OCH_3$ .

Ber. C 33.12, H 3.76, Cl 8.91, Hg 50.19.  
Gef. » 33.63, 33.58, » 4.01, 3.95, » 8.94, » 50.04.

Gegen Salzsäure verhält sich diese Substanz ähnlich, wie die früher von mir und Sand beschriebenen Aethylenabkömmlinge<sup>1)</sup>. Unter Austritt von Quecksilberchlorid und Abspaltung von Methylalkohol wird Dicyclopentadien zurückgebildet, das nach dem Abdestilliren mit Wasserdämpfen durch die krystalline Schwefligsäureverbindung charakterisirt werden konnte. Um die Methoxylgruppe nachzuweisen, liessen wir concentrirte Schwefelsäure und Benzoësäure einwirken, wobei Benzoësäuremethylester auftrat. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure allein beobachtet man intensive Rosafröbung mit grüner Fluorescenz.

Cyankaliumlösung macht beim Kochen Dicyclopentadien frei; aus heisser Alkalilauge kann durch nachfolgenden mässigen Säurezusatz das Chlorid wieder gefällt werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1342 [1900].

Genauer wurde die Aethoxylverbindung  $\text{ClHg} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{12} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  untersucht, zu deren Darstellung man 35 g Quecksilberchlorid in 150 ccm Alkohol löst und nach Zugabe von 5 ccm Dicyclopentadien wie vorhin verfährt.

Umkristallisiert wird gleichfalls aus wässrigem Methylalkohol. Man erhält farblose, doppelbrechende, geriefte Prismen, die spitz zulaufen und öfters zu Drusen verwachsen sind, vom Schmp.  $98^\circ$ .

0.1446 g Sbst.: 0.1853 g  $\text{CO}_2$ , 0.0566 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1721 g Sbst.: 0.2224 g  $\text{CO}_2$ , 0.0675 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1485 g Sbst.: 0.0540 g  $\text{AgCl}$ . — 0.1248 g Sbst.: 0.0710 g  $\text{HgS}$ .

$\text{ClHg} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{12} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ .

Ber. C 34.91, H 4.12, Cl 8.61, Hg 48.49.

Gef. » 34.95, 35.23, » 4.35, 4.36, » 8.99, » 49.04.

Im Verhalten gegen Salzsäure, Schwefelsäure, Cyankalium, Kalilauge unterscheidet sich dieser Körper von dem Vorhergehenden nur insofern, als bei der Zersetzung neben Dicyclopentadien natürlich Aethylalkohol auftritt, der als Benzoësäureester identificirt wurde. Dass Alkohol nicht krystallisch, sondern fest gebunden vorliegt, kann zunächst aus der Beständigkeit unserer Substanz bei langem Aufbewahren im Vacuum und auch bei  $90^\circ$  gefolgert werden; doch wurde der einwandfreie Beweis nach der kryoskopischen Methode in Benzollösung geführt.

0.2193 g Sbst. in 22.32 g Benzol: gefundene Depression =  $0.123^\circ$ , daraus Molegewicht = 392, statt berechnet 412.5. Das Molekül bleibt also in Benzollösung nahezu ungespalten.

Danach wie auch nach der Analogie mit den eingangs erwähnten Aethylenabkömmlingen darf das Vorhandensein einer Gruppe  $\text{ClHg} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  angenommen werden, woraus sich ergibt, dass von den Aethyldoppelbindungen im Dicyclopentadien nur eine<sup>1)</sup> mit dem alkoholischen Quecksilberchlorid reagirt hat, trotzdem dass letzteres in grossem Ueberschuss angewendet worden war.

Das Vorhandensein von noch einer ungesättigten Bindung in unserer Substanz wurde durch Messung des Verbrauches an Permanganatlösung (0.3336 g im Liter) seitens der in 20-procentiger Sodalösung feinst suspendirten Kryställchen festgestellt.

0.0712 g Sbst.: 48 ccm  $\text{MnO}_4\text{K}$ -Lösung und 0.0596 g Sbst.: 38 ccm  $\text{MnO}_4\text{K}$ -Lösung, bis die Farbe 5 Minuten lang bestehen blieb.

Hieraus ergibt sich die Aufnahme von 1.76 resp. 1.66 Aequivalenten Sauerstoff durch ein Molekül  $\text{ClHg} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{12} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ .

<sup>1)</sup> Vergleiche auch das halbseitige Nitrosylchlorid von Dicyclopentadien, H. Wieland, diese Berichte 39, 1492 [1906].

Um die Beteiligung von Alkohol an der Reaction zwischen Quecksilberchlorid und Dicyclopentadien noch weiter sicherzustellen, führten wir Amylalkohol ein, indem wir 150 ccm einer gesättigten, wässrigen Sublimatlösung mit 10 ccm Amylalkohol und 5 ccm Dicyclopentadien mehrere Stunden lang schüttelten. Die untersinkende, schwere, ölige Schicht wurde schliesslich in heissem Methylalkohol gelöst und durch allmählichen Wasserzusatz gefällt. Nach mehrfacher Wiederholung dieses Processes erhielten wir ein schweres Oel, das nur in Kältemischung (ca.  $-12^{\circ}$ ) krystallinisch erstarrte.

0.1639 g Sbst.: 0.2461 g  $\text{CO}_2$ , 0.0754 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1395 g Sbst.: 0.0453 g  $\text{AgCl}$ . — 0.2227 g Sbst.: 0.1091 g  $\text{HgS}$ .

$\text{ClHg}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{12}\cdot\text{OC}_5\text{H}_{11}$ . Ber. C 39.60, H 5.06, Cl 7.81, Hg 44.00.

Gef. » 40.95, » 5.11, » 8.03, » 42.23.

Durch den Eintritt von Amylalkohol ist, wie zu erwarten stand, sowohl die procentische Zusammensetzung wesentlich verändert, als auch der Schmelzpunkt sehr bedeutend herabgedrückt worden. Dass an dem Zustandekommen der vorhin beschriebenen Verbindungen die betreffenden Alkohole direct betheiligt sind, folgt schliesslich noch daraus, dass bei Verwendung von reinem Aether statt Alkohol keine analogen Producte erhalten werden konnten.

### 508. L. Tschugaeff: Ueber complexe Verbindungen organischer Imide: Succinimidnickel-Derivate.

[V. Mittheilung über Complexverbindungen, aus dem chem. Laboratorium der Kaiserl. Technischen Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 14. August 1906.)

Im weiteren Verfolg meiner Untersuchungen<sup>1)</sup> über complexe Verbindungen organischer Imide habe ich mich mit Nickelderivaten des Succinimids beschäftigt, deren Existenz in meiner ersten Mittheilung bereits angedeutet worden ist. Von diesen Verbindungen, welche in ihren Entstehungsweisen, Eigenschaften und Verhalten mit den entsprechenden Kupferderivaten vielfach die grösste Analogie zeigen, werden wir zunächst die

#### I. Derivate der Monoamine

betrachten. Mit den Monoaminen der aliphatischen Reihe verbindet sich der Succinimidnickelrest  $(\text{Su})_2\text{Ni}$  zu einer Reihe von Diamin-

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 37, 1479 [1904]; 38, 2899 [1905].