

29. Siegfried Hilpert und Gerhard Grätner: Über metallhaltige heterocyclische Systeme. I. Quecksilber-cyclopentamethylen.

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 6. Januar 1914.)

Von heterocyclischen Systemen sind bisher nur solche bekannt geworden, die neben Kohlenstoff die Metalloide Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthielten, dagegen sind bisher Metalle als Bindeglieder in sonst reinen Kohlenstoffringen noch nicht beobachtet worden. Wir haben versucht, solche Verbindungen mit Quecksilber herzustellen, das von allen Metallen die größte Tendenz hat, in Kohlenstoffbindungen einzutreten. Es erschien vor allem möglich, auf diesem Wege neue Gesichtspunkte über das Wesen der Quecksilbervalenz zu gewinnen, namentlich in ihrer Beziehung zur Spannungstheorie. Als einfachster Weg zur Herstellung von Quecksilber-Kohlenstoff-Ringen ergab sich die Einwirkung von Natriumamalgam auf ω, ω' -Dihalogenkohlenwasserstoffe. Nach unseren bisherigen Versuchen gelingt es auf diesem Wege nicht, Äthylenbromid und Trimethylenbromid in Reaktion zu bringen. Dagegen konnten wir durch Behandeln von 1.5-Dibrom-pentan mit Natriumamalgam in der Wärme das Brom quantitativ herausspalten und dabei etwa 60% des Ausgangsmaterials in mehrere Quecksilberverbindungen überführen, welche durchweg die empirische Zusammensetzung $C_5H_{10}Hg$ besitzen.

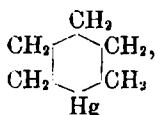
In geringer Ausbeute wird hierbei ein schön kristallisiertes Produkt erhalten mit dem relativ hohen Schmp. 120° (unkorr.) (Körper 1), in größerer Menge eine bei 41° schmelzende Substanz (Körper 2), und schließlich ein Öl, das nicht direkt zur Krystallisation gebracht werden konnte. In ihren Reaktionen verhalten sich die drei Substanzen vollkommen identisch¹⁾, so daß sie zusammen besprochen werden können²⁾.

Am charakteristischsten ist die Aufspaltung mit Jod oder Brom. Beide Halogene wirken ganz allgemein auf Quecksilber-dialkyle in der Weise ein, daß in der Kälte eine Alkylgruppe abgespalten wird unter gleichzeitiger Bildung von Alkyl-quecksilberhalogenid. In der Hitze wird auch dies weiter zersetzt und in Halogenquecksilber

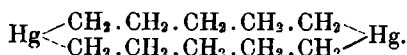
¹⁾ Da das Öl bei der Reaktion stets in größter Menge entsteht und nicht direkt gereinigt werden kann, wird es zweckmäßig auf die Halogenderivate verarbeitet, die aus ihm rein und in fast quantitativer Ausbeute entstehen.

²⁾ Auch durch Behandeln von Pentamethylen-1.5-diquecksilberdibromid mit Natriumamalgam in der Kälte entsteht Quecksilber-cyclopentamethylen.

übergeführt. Setzt man im vorliegenden Fall das einfachste mögliche Ringsystem voraus, nämlich



so liegt die Annahme nahe, daß bei der Reaktion mit Jod zunächst zwei Atome davon addiert werden unter Aufspaltung des Ringes und Bildung von 1-Jodamyl-5-quecksilberjodid, I. $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{I}$. Tatsächlich entsteht dies niemals, sondern statt dessen eine Kette mit zwei Quecksilberatomen, nämlich das Pentamethylen-1.5-diquecksilberdijodid, I. $\text{Hg} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{I}$, neben 1.5-Dijod-pentan, beides in theoretischer Ausbeute. Hieraus könnte man zunächst folgern, daß das Ringsystem die doppelte der oben angenommenen Gliederzahl und folgende Konstitution besitzt:



Das Resultat der Aufspaltung wird hierdurch zwanglos erklärt. Trotzdem zwingt es nicht zur Annahme der Doppelformel.

Wir fanden nämlich, daß auch Quecksilbersalze, insbesondere die Halogenide, sich momentan an das Ringsystem addieren und es aufspalten unter quantitativer Bildung von Pentamethylen-1.5-diquecksilber-Salzen. Mit Quecksilberjodid entsteht das auch bei der Einwirkung von Jod erhaltene Pentamethylen-1.5-diquecksilberdijodid. Wenn nun bei der Annahme des einfachen Ringes beide Valenzen des Quecksilbers gleichzeitig unter Bildung von Quecksilberjodid und Dijod-pentan abgelöst werden, so muß das Quecksilberjodid auf die noch unzersetzte Verbindung in der eben beschriebenen Weise einwirken, so daß das Resultat das gleiche ist, wie bei Annahme des Doppelringes. Eine Entscheidung auf diesem Wege ist also nicht zu fällen.

Die Bestimmung des Molekulargewichts durch Siedepunktserhöhung in Benzol ergab nun für Körper 1 etwa 370, in Tetrachlorkohlenstoff 330, während sich für den einfachen Ring 270, für den doppelten 540 berechnen. Für Körper 2 erhielten wir als Molekulargewicht etwa 1100, entsprechend dem Vierfachen des Ringes (ber. 1080), für das Öl 1780, entsprechend dem Sechsfachen des einfachen Ringes (ber. 1620). Freilich müssen wir hinzufügen, daß nach unseren Erfahrungen die Bestimmung der Siedepunktserhöhung — die Gefrierpunktserniedrigung kommt wegen der geringen Löslichkeit nicht in Betracht — bei organischen Queck-

silberverbindungen recht unsichere Werte liefert¹⁾. Immerhin kann man soviel mit Bestimmtheit entnehmen, daß in den beiden letzten Körpern Polymere vorliegen. Hierin zeigen also die cyclischen Quecksilberverbindungen das gleiche Verhalten wie die analogen sauerstoff- und schwefelhaltigen Ringe. So ergeben die Sulfide und Oxyde der Polymethylene sehr leicht Polymerisationsprodukte vom doppelten und mehrfachen Molekulargewicht²⁾. Am besten nimmt man daher als Grundlage für die cyclischen Quecksilberverbindungen ebenfalls den einfachen Ring an und erklärt die Produkte mit höherem Molekulargewicht für Polymere, die durch Betätigung von Nebervalenzen entstehen, denn auf Assoziation deutet auch das zu hohe Molekulargewicht des Körpers 1 hin. Im Hinblick auf die Spannungstheorie ist die Tatsache interessant, daß die Bildung von quecksilberhaltigen Ringen mit niedriger Gliederzahl sehr viel schwieriger erfolgt, als die der sauerstoff- und schwefelhaltigen. Wir beabsichtigen, noch weiter das Verhalten von Metallen in Ringsystemen zu untersuchen.

Experimentelles.

30 g 1.5-Dibrom-pentan, 100 g Benzol, 3 g Essigester und 900 g 1-proz. Natriumamalgam (150% der berechneten Menge) wurden in einer Druckflasche 20 Stunden bei 75° geschüttelt. Beim Öffnen der erkalteten Flasche wurde kein Druck bemerkt. Die durch ausgeschiedenes Natriumbromid dickflüssige Benzollösung wurde in einen Scheidetrichter mit 200 g kaltem Wasser dekantiert, das zurückbleibende Amalgam einmal mit 50 g Benzol, dann mit 50 g Benzol + 50 g Wasser durchgeschüttelt und die Lösungen sämtlich im Scheidetrichter vereinigt. Das fast erschöpfte Amalgam gaste mit kaltem Wasser kaum merklich, so daß Reduktionen nicht zu befürchten waren. Die durch kräftiges Durchschütteln im Scheidetrichter von Bromnatrium befreite Benzollösung wurde filtriert, über Chlorcalcium getrocknet, das Benzol erst auf dem Wasserbade, zuletzt im Vakuum bei 60° verjagt und das zurückbleibende Öl zur Entfernung quecksilberfreier Produkte mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols zweimal ausgeschüttelt. Das schwach gelbliche Öl wurde abgetrennt, 3 Stunden im Vakuum bei 65° erhalten und über Nacht im Vakuum über Pentoxyd in den Eisschrank gestellt. Hier erstarrte es zu einer wachsähnlichen, reichlich mit Krystallen durchsetzten Masse. Gesamtausbeute 23 g.

Das Rohprodukt zeigte den schwachen, aber sehr anhaftenden, süßlich unangenehmen Geruch der nicht ganz reinen aliphatischen

¹⁾ Wir fanden z. B. für Quecksilberdiphenyl 316 (ber. 354), für Naphthyl-quecksilberchlorid 281 (362), für Benzylquecksilberchlorid zwischen 230 und 460 (326), während in demselben Apparat und dem gleichen Benzol Naphthalin und Anthracen richtige Werte lieferten.

²⁾ Beilstein, 3. Aufl., I., 305ff. (I., 114ff.).

Quecksilberverbindungen, der nach kurzer Zeit metallischen Geschmack auf der Zunge erregte.

Die Masse wurde in vier Portionen mit je 5 g Petroläther angerieben, wobei die öligen und gefärbten Bestandteile sogleich in Lösung gingen und ein schwach gelbliches, feines Pulver zurückblieb. Dieses wurde abgesaugt, auf der Nutsche mit Petroläther und absolutem Äther gewaschen, dann im Kölbchen mit 40 g absolutem Äther sehr gründlich durchgeschüttelt, abgesaugt und auf Ton im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute 6.5 g (Körper 2).

Die vereinigten ätherischen und petrolätherischen Auszüge schieden beim freiwilligen Verdunsten neben erheblichen Mengen gefärbten Öles einen weißen, deutlich grob krystallinischen Körper aus, der vom Öl befreit, mit wenig Petroläther angerieben, abgesaugt und auf Ton im Vakuum über Phosphor-pentoxyd neben einer Schale Paraffin getrocknet wurde. Ausbeute 2.5 g (Körper 1).

Das Öl konnte durch längeres Stehen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur nicht zur Krystallisation gebracht werden. — Nachdem es 5 Stunden im Vakuum über Pentoxyd auf 120° erhitzt worden war, erstarrte es bei nachfolgendem 14-tägigem Stehen zu einer wachsähnlichen Masse, aus der sich noch etwa 2 g des Körpers 2 isolieren ließen.

Untersuchung von Körper 1.

Quecksilber-cyclopentamethylen.

Zur Reinigung wurden die Krystalle aus einem Gemisch von gleichen Teilen Benzol und Ligroin vom Schmp. 80° umkrystallisiert, mit sehr wenig eiskaltem absolutem Äther zweimal gewaschen und im Vakuum über Phosphor-pentoxyd bei 65° getrocknet. Ausbeute 1.9 g.

Harte, schneeweiße Körper, knirschten unter dem Glasstab. Unter dem Mikroskop zeigten sich schön ausgebildete Rhomboeder oder Domen des rhombischen Systems. Starke Doppelbrechung. Schmp. 120° (unkorr.).

0.4760 g Sbst.: 0.3814 g CO₂, 0.1600 g H₂O, 0.3510 g Hg. — 0.3014 g Sbst.: 0.2575 g HgS.

C₅H₁₀Hg (270.1). Ber. C 22.22, H 3.74, Hg 74.05.

Gef. » 21.85, » 3.76, » 73.74, 73.62.

Molekulargewichtsbestimmungen: 0.5275 g in 10.27 g Benzol.

0.37° Siedepunktserhöhung: 0.5220 » » 14.05 » »

0.25° » » Mol.-Gew. Ber. 270. Gef. 361, 386.

0.5430 g in 24.65 g Tetrachlorkohlenstoff. 0.32° Siedepunktserhöhung. Gef. Mol.-Gew. 330.

Wahrscheinlich entspricht die Verbindung der einfachsten Formel; die zu hohen Werte sind dann einer partiellen Assoziation der Moleküle in Lösung zuzuschreiben.

Quecksilber-cyclopentamethylen ist leicht löslich in kaltem Äther und Petroläther, ebenso in Benzol; schwer löslich in Wasser; Alkohol verwandelt in eine Schmiere, ohne erheblich zu lösen.

Aufspaltung mit Brom.

0.5 g Substanz wurden in 20 ccm Benzol gelöst und in die Lösung solange bei Zimmertemperatur eine Lösung von 2 g Brom in 10 g Schwefelkohlenstoff unter Umschütteln eingetropf, bis die Bromfarbe etwa 1 Minute beständig war. Dabei fiel das Bromid in weißen Flöckchen aus. Der Schwefelkohlenstoff wurde durch Erwärmen vertrieben, wobei der Niederschlag in Lösung ging. Beim Abdampfen der filtrierten Lösung im Vakuum auf die Hälfte ihres Volumens schieden sich schneeweiße Nadelchen aus, die abgesaugt, mit kaltem Benzol und Äther gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 65° getrocknet wurden. Ausbeute 0.4 g.

Die Krystalle sinterten in Röhrchen bei 148° und schmolzen scharf bei 150° (unkorr.). In allen Eigenschaften stimmen sie vollständig mit dem früher beschriebenen Pentamethylen-1.5-diquecksilberdibromid überein. Mischprobe mit diesem ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

0.1800 g Sbst.: 0.1322 g HgS. — 0.1406 g Sbst.: 0.0835 g AgBr.

$C_5H_{10}Hg_2Br_2$ (629.8). Ber. Hg 63.57, Br 25.34.

Gef. > 63.29, > 25.27.

Aufspaltung mit Jod.

0.5 g Substanz wurden in 20 ccm Benzol gelöst und in die Lösung bei 35° solange benzolische Jodlösung unter Umschütteln eingetropf, bis die Jodfarbe eine Minute beständig blieb. Hierbei fiel das Jodid in weißen Flöckchen aus. Diese wurden durch Erwärmen gelöst und die Lösung filtriert. Das beim Abkühlen in schönen Nadelchen auskrystallisierende Jodid wurde abgesaugt, mit eiskaltem Äther gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 65° getrocknet. Ausbeute 0.3 g. Die Krystalle sinterten im Röhrchen bei 116° und schmolzen scharf bei 117° (unkorr.). In allen Eigenschaften stimmten sie genau mit dem oben beschriebenen Pentamethylen-1.5-diquecksilberdijodid überein. Mischprobe mit diesem ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

0.2180 g Sbst.: 0.1410 g AgI.

$C_5H_{10}Hg_2I_2$ (723.8). Ber. I 35.10. Gef. I 34.96.

Die benzolische Mutterlauge wurde im Vakuum verdunstet und der klebrige Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 155° Badtemperatur

gingen unter 20 mm Druck zwei Tropfen eines jodhaltigen, quecksilberfreien Öles über, das wohl 1.5-Dijodpentan war.

Zur quantitativen Bestimmung der Spaltungsprodukte wurden 0.352 g Substanz in 10 ccm Benzol gelöst und in die Lösung bei 35° solange eine benzolische Jodlösung von bekanntem Gehalt unter Umschütteln eingetropft, bis die Jodfarbe 10 Minuten beständig war. Aufgenommen wurden 0.338 g (berechnet 0.331 g). Die Lösung wurde, ohne den Niederschlag zu filtrieren, im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur zur Trockne gedampft und der Rückstand dreimal mit je 1 ccm eiskaltem Petroläther ausgezogen. Es hinterblieben 0.423 g Pentamethylen-1.5-diquecksilber-dijodid (berechnet 0.472 g). Die Petrolätherauszüge wurden im Vakuum verdunstet. Es hinterblieben 0.252 g 1.5-Dijod-pentan (berechnet 0.211 g). Das Zuviel erklärt sich daraus, daß auch die Quecksilberverbindung durch kalten Äther spurenweise gelöst wird.

Aufspaltung mit Quecksilberchlorid.

0.1 g Substanz wurden in 1 ccm Benzol gelöst und in eine kalt gesättigte, ätherische Lösung von 0.11 g Quecksilberchlorid eingegossen. Es entstand sofort ein voluminöser, weißer Niederschlag, der abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 65° getrocknet wurde. Ausbeute quantitativ. Mikroskopische Nadelchen. Schmp. 184° (unkorr.). Die Substanz stimmte in ihren Eigenschaften mit dem oben beschriebenen Pentamethylen-1.5-diquecksilberdichlorid überein. Mischprobe mit diesem ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Aufspaltung mit Quecksilberbromid.

0.1 g Substanz in 1 ccm Benzol + 0.15 g Quecksilberbromid in Äther. Behandlung genau wie beim Chlorid. Mikroskopische Nadelchen. Schmp. 150° (unkorr.). Eigenschaften mit dem Pentamethylen-1.5-diquecksilberdibromid übereinstimmend. Mischprobe ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Aufspaltung mit Quecksilberjodid.

0.1 g Substanz in 1 ccm Benzol + 0.18 g Quecksilberjodid in Alkohol. Mikroskopische Nadelchen, die im Schmp. 117° und Eigenschaften mit dem Pentamethylen-1.5-diquecksilberdijodid übereinstimmten. Mischprobe ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Untersuchung von Körper 2.

Polymeres Quecksilber-cyclopentamethylen.

Die Reinigung des Körpers erforderte einige Vorsicht wegen seines sehr niedrigen Schmelzpunktes. Wir lösten in der fünffachen Menge Benzol bei 35°, filtrierten, überschichteten mit dem doppelten Volumen absoluten Äther von 35° und stellten in Eis. Etwa verdunstender Äther wurde ersetzt. Nach einigen Stunden hatte sich

die Hauptmenge der Substanz als feines, fast weißes Pulver abgeschieden, das abgesaugt, zweimal mit absolutem Äther gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde. Ausbeute 5 g. Ganz rein weiß erhielten wir den Körper durch Lösen in der hundertfachen Menge absolutem Äther in der Wärme und Abdunsten des Äthers im Vakuum bei 0° auf etwa $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Volumens.

Unter dem Mikroskop zeigten sich kleine, glasklare, völlig runde Kügelchen, zu traubigen Gebilden vereinigt. Krystallform war nicht zu erkennen. Doppelbrechung nicht vorhanden.

Der Körper schmolz scharf bei 41° (unkorr.). Durch nochmalige Reinigung wurde der Schmelzpunkt nicht verändert. Bei 120° begann die Substanz im Capillarrohr zu gasen und schäumte bei 124° plötzlich an.

Zur Analyse wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd 10 Stunden auf 65° erhitzt.

0.9136 g Sbst.: 0.7720 g CO₂, 0.2980 g H₂O, 0.6740 g Hg.

C₅H₁₀Hg (270.1). Ber. C 22.22, H 3.74, Hg 74.05.

Gef. » 23.04, » 3.65, » 73.77.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.5740 g Sbst. in 9.87 g Benzol, 0.13° Siedepunktserhöhung. — 0.7462 g Sbst. in 9.75 g Benzol, 0.18° Siedepunktserhöhung.

[(CH₂)₅Hg]₄. Mol.-Gew. Ber. 1080. Gef. 1163, 1091.

Bei der Beurteilung der Resultate ist zu berücksichtigen, daß ein Ablesungsfehler von 0.01° an unserem nur in halbe Zehntel Grade geteilten Thermometer das Molekulargewicht um etwa 90 verändern würde. Es darf jedoch als sicher gelten, daß die Substanz die mindestens vierfache Molekulargröße des theoretisch einfachsten Körpers (CH₂)₅Hg besitzt.

Die Verbindung ist nahezu unlöslich in kaltem Äther und Petroläther (Trennung von Körper 1), leicht löslich schon in kaltem Chloroform und Benzolhomologen. Absoluter Alkohol verwandelt in eine Schmiere, ohne merklich zu lösen.

Aufspaltung mit Brom.

1 g Substanz wurde in 30 ccm Benzol gelöst und genau in der bei Körper 1 beschriebenen Weise mit einer Lösung von 4 g Brom in 20 g Schwefelkohlenstoff behandelt. Es krystallisierten 0.8 g weiße Nadelchen, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 65° getrocknet wurden. Die Krystalle sinterten im Röhren bei 148° und schmolzen scharf bei 150° (unkorr.). In allen Eigenschaften stimmten sie mit dem Pentamethylen-1.5-diquecksilberdibromid überein. Mischprobe mit diesem ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

0.3053 g Sbst.: 0.1082 g CO₂. — 0.1854 g Sbst.: 0.1364 g HgS. — 0.2557 g Sbst.: 0.1499 g AgBr.

$C_5H_{10}Hg_2Br_2$ (629.8). Ber. C 9.51, Hg 63.57, Br 25.34.

Gef. » 9.67, » 63.39, » 24.95.

Die Mutterlauge wurde im Vakuum zur Trockne verdampft, die zurückbleibende, klebrige Krystallmasse mit kaltem Petroläther ausgezogen und im Vakuum destilliert. Hierbei ging bei 130° Badtemperatur unter 20 mm Druck eine geringe Menge eines quecksilberfreien, bromhaltigen Öles über, das wohl 1.5-Dibrom-pentan war.

Aufspaltung mit Jod.

5 g Substanz wurden in 50 ccm Benzol gelöst und in die Lösung bei 35° so lange benzolische Jodlösung eingetropfelt, bis die Jodfarbe etwa eine Minute beständig blieb. Hierbei fiel das Jodid in weißen Flöckchen aus. Diese wurden durch Zugabe von Benzol in der Hitze gelöst und die Lösung filtriert. Es krystallisierten 4 g weiße Nadelchen, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 65° getrocknet wurden. Die Krystalle sinterten im Röhrchen bei 116° und schmolzen scharf bei 117° (unkorr.). In ihren Eigenschaften stimmten sie völlig mit dem Pentamethylen-1.5-diquecksilberdijodid überein. Mischprobe ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

0.1684 g Sbst.: 0.4705 g CO_2 . — 0.3450 g Sbst.: 0.2202 g HgS. — 0.1615 g Sbst.: 0.1041 g AgI (Carius). — 0.2422 g Sbst.: 0.1555 g AgI (direkt gefällt).

$C_5H_{10}Hg_2I_2$ (723.8). Ber. C 8.28, Hg 55.25, I 35.10.

Gef. » 7.62, » 55.00, » 34.84, 34.70.

Die Mutterlauge wurde im Vakuum abgedampft, der Krystallbrei mit Petroläther ausgezogen, der Petroläther verdunstet und das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. Sdp. 149° (unkorr.) (20 mm). Ausbeute 2.5 g.

0.3400 g Sbst.: 0.4950 g AgI.

$C_5H_{10}I_2$ (323.84). Ber. I 78.38. Gef. I 78.70.

Die Analyse weist auf 1.5-Dijod-pentan, womit auch der Siedepunkt in guter Übereinstimmung steht. (Sdp.₁₂ 135—136°, Sdp.₂₀ 149—150°¹⁾).

Zur quantitativen Bestimmung der Spaltung wurden 1.173 g Substanz in 30 ccm Benzol gelöst und in die Lösung bei 35° so lange eine benzolische Jodlösung von bekanntem Gehalt unter Umschütteln eingetropfelt, bis die Jodfarbe 10 Minuten beständig war. Aufgenommen wurden 1.115 g. (Ber. 1.104 g.) Die Lösung mitsamt dem ausgeschiedenen Niederschlag wurde im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur zur Trockne eingedampft und der Rückstand dreimal mit je 5 ccm kaltem Petroläther ausgezogen. Es hinterblieben 1.510 g Pentamethylen-1.5-diquecksilberdijodid (ber. 1.572 g), die Petrolätherauszüge hinterließen beim Verdunsten 0.732 g 1.5-Dijod-pentan (ber. 0.726 g).

Aufspaltung mit Quecksilberchlorid.

1 g Substanz wurde in 5 ccm Benzol gelöst und in eine kalt gesättigte, ätherische Lösung von 1.1 g Quecksilberchlorid eingegossen.

¹⁾ v. Braun, B. 38, 960 [1905].

Es entstand sofort ein weißer, voluminöser Niederschlag, der abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert wurde. Ausbeute quantitativ. Nadelchen. Schmp. 184° (unkorr.).

0.8463 g Sbst.: 0.4509 g AgCl.

$C_5H_{10}Hg_2Cl_2$ (541). Ber. Cl 13.12. Gef. Cl 13.18.

In allen Eigenschaften stimmte die Substanz völlig mit dem oben beschriebenen Pentamethylen-1.5-diquecksilberdichlorid überein. Mischprobe ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Aufspaltung mit Quecksilberbromid.

1 g Substanz in 5 ccm Benzol + 1.5 g Quecksilberbromid in kaltem Äther. Behandlung genau wie beim Chlorid. Nadelchen. Schmp. 150° (unkorr.).

0.2685 g Sbst.: 0.1568 g AgBr.

$C_5H_{10}Hg_2Br_2$ (629.8). Ber. Br 25.34. Gef. Br 24.85.

In allen Eigenschaften stimmte die Substanz mit dem Pentamethylen-1.5-diquecksilberdibromid überein. Mischprobe ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Aufspaltung mit Quecksilberjodid.

1 g Substanz in 5 ccm Benzol + 1.8 g Quecksilberjodid in kaltem Alkohol. Nadelchen. Schmp. 117° (unkorr.).

0.3228 g Sbst.: 0.2102 g AgI.

$C_5H_{10}Hg_2I_2$ (723.8). Ber. I 35.10. Gef. I 35.20.

In allen Eigenschaften stimmte die Substanz mit dem Pentamethylen-1.5-diquecksilberdijodid überein. Mischprobe ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Untersuchung des Öles.

Vor der Analyse wurde das Öl, das auch durch wochenlanges Stehen im Vakuum über Phosphorpentoxyd nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, 10 Stunden im Vakuum auf 110° erhitzt.

0.3931 g Sbst.: 0.6305 g CO_2 , 0.2700 g Hg.

$C_5H_{10}Hg$ (270.1). Ber. C 22.22, Hg 74.07.

Gef. » 25.01, » 68.69.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.8745 g Sbst. in 15.89 g Benzol, 0.08° Siedepunkterhöhung.

$[(CH_2)_5Hg]_6$. Ber. 1620. Gef. 1780.

Aus der Analyse geht hervor, daß das Öl noch im wesentlichen aus Quecksilber-cyclopentamethylen besteht. Da die Aufspaltung mit Halogen und Quecksilberhalogenid zu denselben Spaltungsprodukten führt wie bei Körper 1 und 2, dürften die Verunreinigungen des Öles aus quecksilberfreien Substanzen bestehen.

Die Aufspaltung mit Brom bei gewöhnlicher Temperatur führte genau wie bei Körper 1 und 2 zu Pentamethylen-1.5-diqueck-

silberdibromid, das durch Schmp. 150° (unkorr.), Mischprobe und Analyse erkannt wurde.

0.7482 g Sbst.: 0.4484 g AgBr.

$C_5H_{10}Hg_2Br_2$ (629.8). Ber. Br 25.34. Gef. Br 25.50.

Aufspaltung mit Brom bei 100° .

5 g Substanz wurden mit 50 g Schwefelkohlenstoff und knapp 6 g Brom (4 At.) im Druckrohr 2 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen war die Bromfarbe verschwunden. Das Rohr zeigte keinen Druck. Der Rohrinhalt wurde völlig eingedampft, der Rückstand mit ein paar Tropfen Alkohol befeuchtet und das Quecksilberbromid durch mehrmaliges Ausschütteln mit warmem Wasser entfernt. Das zurückbleibende Öl wurde im Vakuumexsiccator getrocknet und im Vakuum destilliert. Nach ganz geringem Vorlauf ging die Hauptmenge unter 17 mm Druck bei 110° über und bestand aus reinem 1.5-Dibrom-pentan (Schmp. $104-105^{\circ}$ unter 14 mm Druck). Ausbeute 3 g = 70 % der Theorie.

0.2480 g Sbst.: 0.4070 g AgBr.

$C_5H_{10}Br_2$ (230). Ber. Br 69.56. Gef. Br 69.84.

Aufspaltung mit Jod.

Die Aufspaltung mit Jod bei 35° führte genau wie beim Körper 1 und 2 zum Pentamethylen-1.5-diquecksilberdijodid, das wir durch Schmp. 117° (unkorr.), Mischprobe und Analyse identifizierten.

0.7222 g Sbst.: 0.7410 g AgI.

$C_5H_{10}Hg_2I_2$ (723.8). Ber. I 35.10. Gef. I 35.25.

0.722 g Öl absorbierten 0.590 g Jod bei 35° (ber. 0.679 g). Es wurden erhalten 0.895 g Pentamethylen-1.5-diquecksilberdijodid (ber. 0.955 g) und 0.418 g 1.5-Dijodpentan (ber. 0.427 g).

Die Aufspaltung mit Jod bei 60° führte glatt zum Dijod-pentan. 1.083 g Öl absorbierten 1.962 g Jod bei 60° (ber. 2.036). Die Lösung wurde im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur eingedampft und dem Rückstand das Dijodpentan mit kaltem Petroläther entzogen und im Vakuum destilliert. Nach einem ganz geringen Vorlauf ging die gesamte Menge bei 155° Badtemperatur unter 20 mm Druck über.

0.3060 g Sbst.: 0.4445 g AgI.

$C_5H_{10}I_2$ (323.84). Ber. I 78.38. Gef. I 78.52.

Die Aufspaltung mit Halogenquecksilber verlief genau wie bei Körper 1 und 2.

Chlorid: 2 g Öl in 10 ccm Benzol + 2.2 g Quecksilberchlorid in kaltem Äther. Niederschlag aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 3.5 g Penta-

methylen-1.5-diquecksilberdichlorid. Schmp. 184° (unkorr.). Mischprobe keine Erniedrigung.

0.3245 g Sbst.: 0.2774 g HgS.

$C_5H_{10}Hg_2Cl_2$ (541). Ber. Hg 73.94. Gef. Hg 73.76.

Bromid: 2 g Öl in 10 ccm Benzol + 3 g Quecksilberbromid in kaltem Äther. Ausbeute 4 g Pentamethylen-1.5-diquecksilberdibromid. Schmp. 150° (unkorr.). Mischprobe keine Erniedrigung.

0.4178 g Sbst.: 0.3066 g HgS.

$C_5H_{10}Hg_2Br_2$ (629.8). Ber. Hg 63.57. Gef. Hg 63.23.

Jodid: 2 g Öl in 10 ccm Benzol + 3.6 g Quecksilberjodid in Alkohol. Ausbeute 4.5 g Pentamethylen-diquecksilberdijodid. Schmp. 117° (unkorr.). Mischprobe keine Erniedrigung.

0.4092 g Sbst.: 0.2616 g HgS.

$C_5H_{10}Hg_2I_2$ (723.8). Ber. Hg 55.25. Gef. Hg 55.09.

30. Emil Fischer: Über neue Reduktionsprodukte des Traubenzuckers: Glucal und Hydro-glucal¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1913.)

Nach der allgemein angenommenen Strukturformel der Acetobromglucose sollte man erwarten, daß beim Ersatz des Halogens durch Wasserstoff ein Tetraacetyl-Derivat des Sorbits entstehe. Nun wird das Brom durch Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur und sogar schon bei 0° rasch abgelöst, aber der Prozeß verläuft in ganz anderem Sinne, als obiger Erwartung entsprechen würde. Es entsteht in reichlicher Menge ein gut kristallisierender Körper, der nach der Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und dem Resultat der Hydrolyse die Formel $C_{12}H_{16}O_7$ hat. Seine Entstehung aus der Aceto-bromglucose läßt sich also durch folgende empirische Gleichung ausdrücken:



¹⁾ Die vorliegende Abhandlung bildet eine wesentliche Erweiterung der Publikation von E. Fischer und K. Zach »Reduktion der Aceto-bromglucose und ähnlicher Stoffe« in den Sitzungsberichten der Akademie der Wissenschaften zu Berlin 16, 311 [1913], vergl. auch C. 1913, I, 1668. An Stelle des Hrn. Zach, der in die Industrie übergetreten ist, hat mich Hr. Dr. Ernst Pfähler bei den neuen Versuchen, die besonders das Hydroglucal und seine Verwandlungen betreffen und eine veränderte Auffassung des Glucals zur Folge hatten, unterstützt, und ich sage ihm dafür auch hier herzlichen Dank.