

In ein Gemisch von 2 g Anisaldehyd mit 5 g Thio-benzoessäure (2.5 Mol.) wurde trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Unter beträchtlicher Selbsterwärmung erfolgte Wasserabscheidung und bald teilweise Krystallisation. Beim Erhitzen auf 70° trat zunächst wieder Lösung ein. Nach 1½ Stdn. wurde in ziemlich viel Äther aufgenommen, dieser mit Bicarbonat-Lösung und mit Wasser gewaschen und verdunstet. Dabei schieden sich rasch zentimeterlange, gut ausgebildete Prismen ab, deren Menge schließlich 3.8 g = 67 % der Theorie betrug. Sie wurden in 7 Tln. warmem Äther gelöst und durch allmählichen Zusatz der gleichen Menge Petroläther wieder abgeschieden.

0.1573 g Subst.: 0.3854 g CO₂, 0.0667 g H₂O. — 0.1716 g Subst.: 0.2065 g BaSO₄

C₂₂H₁₈O₃S₂ (394.37). Ber. C 66.96, H 4.60, S 16.26.

Gef. » 66.84, » 4.75, » 16.53.

Die Verbindung schmilzt bei 79—80° zu einer trüben Flüssigkeit, die 1° höher ganz klar wird. Sie löst sich leicht in Chloroform, Benzol und Essigäther, auch recht leicht in heißem Eisessig, reichlich in heißem Alkohol und warmem Äther, dagegen so gut wie gar nicht in Wasser, selbst in der Siedehitze.

Bei der Zersetzung mit Piperidin wurde die zuvor als Thio-benzoyl-piperidin beschriebene Verbindung C₁₂H₁₅NS nicht beobachtet.

115. Wilhelm Manchot: Über die Konstitution der Quecksilberverbindungen des Kohlenoxyds und des Äthylens.

[Mitteilung aus dem Anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.]

(Eingegangen am 1. April 1920.)

Die Einwirkungsprodukte von Quecksilbersalzen auf Äthylen werden nach Hofmann und Sand¹⁾ als mercurierte Äthanole, CH₂(OH).CH₂.HgX aufgefaßt, eine Auffassung, der sich auch Schoeller und Schrauth²⁾ angeschlossen haben. In einer Arbeit, welche in Liebigs Annalen demnächst erscheint, und die bereits vor der ersten Publikation der letztgenannten Forscher begonnen wurde, habe ich jedoch gezeigt, daß die genannten Äthylen-Derivate als Produkte einer Anlagerung von Äthylen an basisches Quecksilbersalz Hg(OH)X, also als Anlagerungsverbindungen von der Form C₂H₄.Hg(OH)X, und nicht als Strukturverbindungen, wie es Äthanole sind, aufgefaßt werden

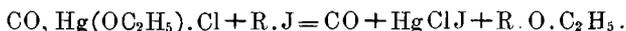
¹⁾ B. 33, 1341, 2692 [1900], so auch in Hofmanns Lehrb. d. Anorg. Chemie, 2. Aufl., 1919, S. 327.

²⁾ B. 46, 2864 [1913], 53, 62 [1920].

müssen. Bei einer weiteren Verfolgung dieser Untersuchung habe ich gefunden, daß auch die Quecksilberderivate von phenylierten Äthylenen (Styrolen) eine ganz analoge Konstitution wie die genannten einfachen Quecksilber-Äthylen-Derivate besitzen.

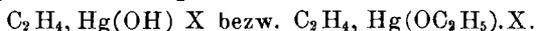
Ich habe mich infolgedessen veranlaßt gesehen, mir die interessanten Arbeiten von Schoeller, Schrauth und Essers über die Produkte der Einwirkung von Kohlenoxyd auf alkoholische Quecksilberacetat-Lösungen etwas näher anzusehen, wozu*übrigens auch kriegschemische Studien über Kohlenoxyd-bindende Agenzien den Anstoß gaben. Es fiel mir nämlich auf, daß die von den genannten Autoren beschriebenen Kohlenoxyd-Verbindungen des Quecksilbers ein ganz ähnliches Verhalten zeigen, wie die mit wäßrigen Quecksilberacetat-Lösungen erhältlichen Äthylen-Verbindungen. Insbesondere werden sie in Berührung mit kalter verdünnter Salzsäure außerordentlich leicht gespalten unter Entweichen von Kohlenoxyd, ganz analog wie die Äthylen-Verbindungen hierbei Äthylen liefern. Es beruht dies, wie a. a. O. von mir gezeigt wird, auf der Neigung der Halogenwasserstoffsäuren, mit Quecksilberchlorid additionelle Verbindungen vom Typus $\text{HgCl}_2, 2\text{HCl}$ zu bilden, wodurch das angelagerte Quecksilbersalz aus den Anlagerungsverbindungen herausgerissen wird. Gegen andere Säuren, z. B. verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure, sind diese Verbindungen dagegen viel beständiger. Von besonderer Bedeutung ist für die Konstitution dieser Kohlenoxyd-Verbindungen aber namentlich ihr Verhalten gegen Jodalkyl. Als ich z. B. »Acetatquecksilber-ameisensäure-methylester«, $\text{CH}_3\text{CO.O.Hg.COOC}_2\text{H}_5$, welcher nach der Vorschrift von Schoeller und Schrauth dargestellt war, mit Jodmethyl auf ca. 100° erhitzte, erhielt ich eine große Menge von Kohlenoxyd, welches beim Öffnen des Rohrs mit starkem Druck brennbar entwich neben Quecksilberjodid und -acetat. Bei einem annähernd quantitativ durchgeführten Versuche wurde nahezu ein Molekül CO aufgefangen. Nach der Strukturformel von Schoeller und Schrauth wäre dagegen neben Quecksilberjodid und -acetat Essigsäure-methylester zu erwarten gewesen. Bei einem anderen Versuche wurde der »Chlorquecksilber-ameisensäure-äthylester«, $\text{ClHg.COOC}_2\text{H}_5$, mit *n*-Propyljodid auf etwa 100° erhitzt. Wieder erhielt man beim Öffnen des Rohres eine große Menge von Kohlenoxyd neben Halogenquecksilber. Nach der vorstehenden Strukturformel wäre hierbei jedoch neben Halogenquecksilber die Entstehung von Buttersäure-äthylester zu erwarten gewesen. Es konnte aber keine Spur von Buttersäure nachgewiesen werden.

Aus diesen Versuchen ist zu schließen, daß es sich auch hier wie bei den Äthylen-Verbindungen C_2H_4 , $Hg(OH)X$ um echte Kohlenoxyd-Verbindungen, d. h. um Anlagerungsverbindungen von der Form CO , $Hg(OC_2H_5)Cl$ handelt. Die Einwirkung von Jodalkylen verläuft nach der Gleichung

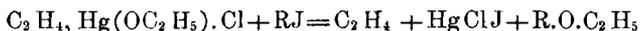


Schoeller und Schrauth haben auch Quecksilberderivate des Äthylens dargestellt, indem sie die interessante Beobachtung machten, daß alkoholische Quecksilberacetat-Lösungen Äthylen aufnehmen unter Entstehung von Verbindungen, die sie als mercurierte Äther auffassen, z. B. $CH_2CO.O.HgCH_2.CH_2.OC_2H_5$. Diese Äthylen-Verbindungen zeigen genau wie die ohne Alkohol in wäßriger Lösung dargestellten Äthylen-Verbindungen $C_2H_4Hg(OH)X$ und wie die eben erwähnten Kohlenoxyd-Verbindungen die große Empfindlichkeit gegen Halogenwasserstoffsäuren, welche letzteren glatt Äthylen abspalten. Wie diese werden sie auch durch Jodalkyle leicht zerlegt unter Abspaltung von Äthylen. »Chlorquecksilber-diäthyläther«, $ClHg.C_2H_4.O.C_2H_5$, mit Jodmethyl auf etwa 100° erhitzt, lieferte neben Dihalogenquecksilber Äthylen in einer Menge, die bei einem annähernd quantitativ durchgeführten Versuch 1 Mol. Äthylen sehr nahe kam, während nach der Strukturformel eines Chlorquecksilber-diäthyläthers neben Halogenquecksilber Propyl-methyl-äther aber kein Äthylen zu erwarten wäre.

Es entstehen also auch in den alkoholischen Quecksilberacetat-Lösungen echte Äthylen-Verbindungen, d. h. Anlagerungs-Verbindungen von Äthylen und Quecksilberalkoholat-chlorid, welche den in wäßrigen Lösungen gebildeten analog konstituiert sind:



Die Umsetzung mit Jodalkylen verläuft analog wie oben, also nach der Gleichung



Der Wert der interessanten Experimentalarbeiten von Schoeller und Schrauth wird durch die von mir gegebene Deutung in keiner Weise beeinträchtigt. Im Gegenteil ihre schöne Entdeckung, daß das Quecksilber Kohlenoxyd-bindende Salze bildet, gewinnt durch die hier vertretene Auffassung, daß es sich um echte Kohlenoxyd-Verbindungen handelt, nur ein erhöhtes Interesse, besonders auch für die anorganische Chemie. Es erhält dadurch das Quecksilber zugleich neue Beziehungen zu der 1. und 8. Gruppe des periodischen Systems, denen es nahe steht, so namentlich zu den Elementen Kupfer, Eisen und den Platinmetallen. Für den Fall des Eisens habe ich früher ge-

zeigt¹⁾, daß durch geeignete Auswahl der mit dem Eisen verbundenen Radikale ein Kohlenoxyd-bindender Komplex um das Eisenatom sich aufbauen läßt, ähnlich wie das hier um das Quecksilberatom nach Schoeller und Schrauth geschieht, und ähnlich wie das Kupferchlorür nicht selber Kohlenoxyd und Äthylen bindet, sondern nur, wenn bei Gegenwart von Wasser, Ammoniak, Anilin und anderen Molekülen Gelegenheit zum Aufbau eines Gebildes vorhanden ist, in welches das Kohlenoxyd als Bestandteil eintritt²⁾. Meine eben gestreiften früheren Arbeiten über die Verbindungen von Metallsalzen mit Kohlenoxyd, Äthylen, Acetylen, Stickoxyd u. a. anlagerungsfähigen Molekülen haben mich auch veranlaßt und genötigt, zu der Deutung der Mercurierungsvorgänge durch andere Forscher Stellung zu nehmen.

Meinem Assistenten Hrn. Klüg danke ich für seine Mitwirkung bei diesen Versuchen.

116. A. d. Grün: Die Oxydation von Paraffin.

(Experimentell bearbeitet mit E. Ulbrich und Th. Wirth.)

[Mitteil. a. d. Chem. Lab. I u. IV d. Firma Georg Schicht A.-G. in Außiga. d. E.]

(Eingegangen am 12. März 1920.)

Die im ersten Heft der diesjährigen »Berichte« enthaltene Mitteilung von C. Kelber über die Oxydation von Paraffin mit Sauerstoff³⁾ veranlaßt mich, schon jetzt einiges über einschlägige Untersuchungen zur Oxydation gesättigter Kohlenwasserstoffe — nicht nur des Paraffins, sondern auch chemisch reiner Verbindungen — zu berichten, — systematische Untersuchungen, deren Ergebnisse zum guten Teil erheblich über die von Hrn. Kelber mitgeteilten Resultate hinausgehen.

¹⁾ B. 45, 2869 [1912]. 46, 3514 [1913].

²⁾ Ich möchte bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam machen, daß für die Kohlenoxyd-Verbindung des Kupferchlorürs in den Lehrbüchern noch immer die von Berthelot herstammende unrichtige Formel Cu_2Cl_2 , $\text{CO}, 2\text{H}_2\text{O}$ statt der richtigen $\text{CuCl}, \text{CO}, 2\text{H}_2\text{O}$ gebraucht wird (Manchot und Friend, A. 359, 100 [1908]), deren Verdopplung zu $\text{Cu}_2\text{Cl}_2, 2\text{CO}, 4\text{H}_2\text{O}$ nicht nötig ist, wenn man für das Molekulargewicht von CuCl mit Werner (B. 40, 24 [1907]) die einfache Formel annimmt.

³⁾ Die Oxydation von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff, B. 53, 66 [1920].