

demnach gegen Schwefelsäure wie das von Crowther und Mc Combie¹⁾ untersuchte Trichlor-*p*-menthadienon, das gleichfalls anstelle des erwarteten Trichlor-thymols Trichlor-kresol lieferte.

Schließlich haben wir noch die Einwirkung von Alkali²⁾ auf das Ketobromid etwas näher untersucht. Rohes öliges Ketobromid wurde in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und einige Stunden mit 4-proz. Kalilauge geschüttelt. Nach dem Eindampfen der CCl_4 -Lösung bei 25° hinterblieb eine schaumige Masse, die in Äther gelöst und mit Alkohol gefällt wurde. Die anfangs sirupöse Fällung erstarrt bald und bildet nach dem Verreiben mit Eisessig ein amorphes, braunes Pulver, das sich oberhalb 200° bräunt und bei 220 – 230° unter Zersetzung schmilzt. Es ist unlöslich in Alkohol und Eisessig, spielend löslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff. Eine 2.5-proz. Lösung in Benzol ergab eine Gefrierpunkts-Depression von nur 0.03°; vermutlich liegt eine kolloidale Lösung vor. Eine Verbindung von gleichen Eigenschaften hat Cousin³⁾ durch Einwirkung von Natriumhypobromit auf alkalische Thymol-Lösungen erhalten. Wahrscheinlich ist unser Produkt mit der Cousinschen, als Dibrom-dithymol, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Br}_2$, aufgefaßten Verbindung identisch⁴⁾; die unerquicklichen Eigenschaften der Verbindung laden jedoch nicht zu näherem Studium ein.

Berlin, den 15. Oktober 1922.

14. K. A. Hofmann und Kurt Leschewski: Über Äthyläther- und Äthanol-quecksilbersalze. Erwiderung an Hrn. W. Manchot.

[Aus d. Anorg.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 13. November 1922.)

K. A. Hofmann und Julius Sand⁵⁾ haben die von ihnen entdeckten Produkte aus Äthylen und Mercurisalzen als echte metallorganische Valenzverbindungen aufgefaßt und ihnen die Strukturformeln:

¹⁾ Soc. 103, 539, 545 [1913]. ²⁾ Versuche von Richter.

³⁾ Journ. Pharm. Chim. [6] 16, 381 [1902].

⁴⁾ Anm. bei der Korrektur. Die Analysenzahlen stimmen nur annähernd auf diese Formel:

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Br}_2$.	Ber. C 52.63, H 5.3, Br 35.04.
	Gef. » 52.05, » 5.05, » 38.24.

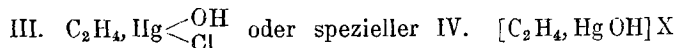
⁵⁾ B. 33, 1340 [1900].

I. $X \cdot Hg \cdot C_2H_4 \cdot OH$, Äthanol-quecksilbersalze, bzw.

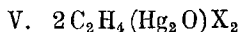
II. $X \cdot Hg \cdot C_2H_4 \cdot O \cdot C_2H_4 \cdot Hg \cdot X$, Äthyläther-quecksilbersalze, erteilt, wobei unter X ein Halogenatom bzw. ein Säurerest zu verstehen ist.

Gegen diese Auffassung als normale Valenz-Verbindungen hat sich W. Manchot¹⁾ gewendet und auf Grund von Tatsachen, die größtenteils schon die Vorgenannten gefunden haben, erklärt²⁾: »man muß also den Versuch, die Substanz C_2H_5OHgX (Äthanol-quecksilbersalz) als eine Struktur- oder Valenz-Verbindung zu deuten, definitiv aufgeben und in ihr eine Anlagerungs-Verbindung von der Art der Kohlenoxyd-Verbindung des Kupferchlorürs sehen«. Diese, $CuCl$, CO , $2H_2O$ und das von ihm nachgewiesene Äthylen-Produkt C_2H_4 , $CuCl$, nH_2O hält also Manchot für Analoge zu den oben formulierten Quecksilberverbindungen, und er meint, diese müßten unter Verzicht auf eine Strukturformel als Anlagerungs-Verbindungen gedeutet werden; man habe »sich vorzustellen, daß ihre Bildung durch Betätigung der Affinitätsmengen zustande kommt, welche in den Teilmolekülen CO bzw. C_2H_4 noch verblieben sind, nachdem die in ihnen vorhandenen Atome sich zunächst untereinander abgesättigt haben«.

Manchot formuliert demgemäß die in Rede stehenden Quecksilbersalze allgemeiner als:



für die bisherigen Äthanol-quecksilbersalze und analog



für die Äther-quecksilbersalze, und er glaubt, daß aus seiner Auffassung als Anlagerungs-Verbindungen des Äthylens an Quecksilberhalogenide sich die sämtlichen Reaktionen zwanglos erklären lassen.

Hierfür spricht allerdings die schon von den Entdeckern hervorgehobene Unbeständigkeit gegen Halogenwasserstoffsäuren, die auch in mäßiger Konzentration schnell Äthylen austreiben, während man nach unseren Formeln I und II Alkohol bzw. Äthyläther erwarten sollte. Desgleichen spricht hierfür die von Manchot näher untersuchte Umsetzung mit Jodmethyl, die zu Methylalkohol bzw. Methyläther neben Äthylen führt.

Diese Reaktionen verlieren aber wesentlich an Beweiskraft, wenn man die sehr erhebliche Bildungstendenz der C:C-Bindung des Äthylens berücksichtigt. Diese zeigt sich schon in der Gruppe der Grignardschen Reaktion sehr auffällig, indem z. B. aus

¹⁾ A. 420, 170 [1920]; B. 53, 984 [1920].

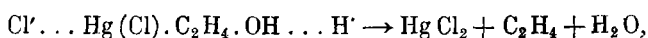
²⁾ A. 420, 177 [1920].

Äthylenbromid und Magnesium kein Äthylen-magnesiumbromid, sondern quantitativ Äthylen entsteht. Auch fertige Organomagnesiumsalze treiben aus Äthylenbromid das Äthylen aus. Noch seltsamer ist die von Hrn. Erich Krause und Bruno Wendt im hiesigen Laboratorium kürzlich beobachtete Äthylen-Abspaltung aus Äthyl-magnesiumbromid und Manganchlorür, wobei neben metallischem Mangan und Magnesiumsalz statt Butan gleiche Volumina Äthylen und Äthan entstehen.

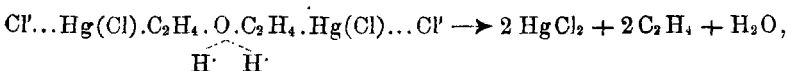
Jedenfalls wird man bedenken müssen, daß die Äthanolgruppe bzw. die Äthyläthergruppe in unseren Salzen durch das daran gebundene Quecksilber weitgehend beeinflußt wird und daß die Äthylen-Abspaltung durch Halogenwasserstoffsäure zwar auffallend ist, aber angesichts des Bildungsbestrebens von Äthylen bei metallorganischen Umsetzungen nicht ausschlaggebend für die Formulierung sein kann.

Es läßt sich wohl annehmen, daß von den polaren Bestandteilen der Säuren das Halogen-Ion vom Quecksilber angezogen wird, während das Wasserstoff-Ion an die Hydroxylgruppe des Äthanolts tritt, wie dies bei der Bildung der zahlreichen Oxoniumsalze der Fall ist und wie auch neuerdings¹⁾ dem Wasserstoff-Ion die Fähigkeit zugeschrieben wird, sich mit dem Sauerstoff des Wassers zu $[H_3O]^+$ zu verbinden.

Die Aufspaltung z. B. durch Salzsäure würde sich dann folgenderweise vollziehen:



für das Äther-quecksilbersalz:



und in analoger Weise sind auch die Umsetzungen mit Methyljodid zu verstehen.

Gegen den von Manchot aufgestellten Vergleich mit den Anlagerungs-Verbindungen von Kohlenoxyd oder Äthylen an Kupferchlorür spricht zunächst die zum Teil außerordentliche Beständigkeit unserer Quecksilber-Verbindungen gegen nicht saure Reagenzien und gegen erhöhte Temperatur.

Z. B. liegt der Zersetzungspunkt des Äthanol-quecksilberchlorids bei 154°, demnach mindestens auffallend hoch für eine bloße Anlagerungsverbindung, zumal da Manchot²⁾ selbst angibt, daß das wahre Anlagerungsprodukt von Äthylen an Quecksilberchlorid $C_2H_4, HgCl_2$ so unbeständig

¹⁾ K. Fajans, Die Naturwissenschaften 9, 734 [1921].

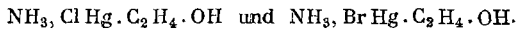
²⁾ loc. cit., S. 182.

ist, daß es schon beim Durchleiten von Wasserstoff durch die Lösung oder beim Verweilen im Vakuum Äthylen abgibt und deshalb nicht isoliert werden konnte.

Wenn man unser Äthanol-quecksilbersalz nach Manchot als $C_2H_4, Hg(OH).Cl$ formuliert, analog seinem Additionsprodukt $C_2H_4, HgCl_2$, so ist der enorme Unterschied in der Bindungsfestigkeit der organischen Gruppe an das Quecksilber nicht zu verstehen, wenn man nicht noch die Annahme macht, daß durch den Ersatz von 1 Cl gegen OH am Quecksilber die Nebervalenzen an diesem Metallatom so exaltiert verstärkt werden, daß ein fester Komplex zustande kommt. Aber in einem solchen Komplex müßte auch die von Manchot angenommene Äthylengruppe maskiert, d. h. nach außen hin aktionslos, werden, wie dies bei wahren Komplexverbindungen für die Komponenten des Komplexes gilt. Statt dessen greift alkalische Permanganat-Lösung die organische Gruppe hier energisch an, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur, in ähnlicher Weise, wie wenn Alkohol oder Äthylen als solche vorhanden wären, und der schließliche Permanganat-Verbrauch entspricht dem Alkoholgehalt nach der Formel $ClHg.C_2H_4.OH$.

Die folgenden, auf das Äthanol-quecksilbersalz als einfachsten Repräsentanten bezüglichen Angaben genügen, um zu zeigen, daß die Beständigkeit gegen nicht saure Reagenzien der von typischen quecksilber-organischen Verbindungen vollkommen entspricht.

In Alkalilauge erfolgt klare Lösung, und durch Sauerstoffsäuren werden die entsprechenden Salze wieder ausgefällt. Ammoniakwasser löst gleichfalls leicht auf und gibt Ammoniakate, wie z. B.:



Schüttelt man das Äthanol-quecksilberchlorid mit Kaliumjodid und Kalilauge, so kann man mit Ammoniak die bekannte Neßlersche Reaktion auch nicht spurenweise bemerken. Das Quecksilber ist demnach sehr fest an Kohlenstoff gebunden. Freies Hydroxylamin in wäßriger Lösung greift auch in der Wärme nur sehr langsam an, während die Quecksilberoxychloride hierdurch sofort reduziert werden. Schwefelalkali fällt in alkalischer Lösung das weiße Sulfid. Ebenso wirkt Schwefelammonium in ammoniakalischer Lösung. Feuchtes Silberoxyd gibt, wie Manchot fand, die alkalisch reagierende freie Base.

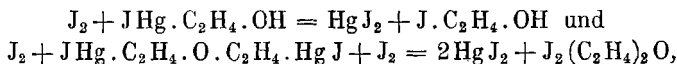
Wichtiger als alle die vorhergehenden Beobachtungen und Überlegungen ist für die Formulierung der direkte Nachweis der Alkohol- bzw. Äthergruppe in den Äthanol- bzw. in den Äther-quecksilbersalzen.

Schon früher hat Julius Sand¹⁾ diesen Nachweis zu führen gesucht. Er erhielt durch kurzes Erhitzen mit Jod-Jodkalium-

¹⁾ B. 34, 1385 [1901].

Lösung in vorzüglichen Ausbeuten Glykoljodhydrin bzw. *symm.* Dijod-äthyläther, und wir können diese Angaben vervollständigen durch die Feststellung, daß auch in Gegenwart von Kaliumcarbonat durch Jod diese typischen Alkohol- bzw. Ätherprodukte entstehen.

Am einfachsten folgen diese Umsetzungen aus unseren Formeln nach:



doch könnte man hierfür auch die von Manchot¹⁾ gegebene Erklärung des Reaktionsverlaufes gelten lassen, wonach der Sauerstoff durch das Jod abgedrängt und von der C_2H_4 -Gruppe gebunden wird, worauf dann von dieser noch Jod aufgenommen wird, wenngleich diese stufenweise Bildung namentlich beim Dijod-äthyläther eine weniger vollständige Ausbeute erwarten ließe, als sie Sand gefunden hat.

Auch die von Sand dargestellte Benzoylverbindung spricht nicht vollkommen eindeutig für unsere Auffassung, obwohl die von Manchot²⁾ dafür angenommene Formulierung $\text{C}_2\text{H}_4, \text{Hg}(\text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)\text{J}$ wegen ihres gemischten Salzcharakters wenig wahrscheinlich ist und die erhöhte Beständigkeit gegen Salzsäure sich nicht bloß aus der Schwerlöslichkeit dieses Produktes erklären läßt.

Entscheidend für unsere Annahme einer Alkoholgruppe in den Äthanol-quecksilbersalzen erscheint uns aber der Nachweis, daß beim Kochen mit Kalilauge Alkohol und Aldehyd abdestillieren, während im Rückstand Quecksilbermetall und Mercarbid verbleiben. Dieses entsteht bekanntlich³⁾ beim Kochen von Quecksilberoxyd mit alkoholischer Kalilauge, sowie aus Oxytrimercurialdehyd, indem die CH_2OH - bzw. CHO -Gruppe oxydativ abgespalten wird und die oxymercurierten Methylgruppen sich zu $(\text{HO} \cdot \text{Hg})(\text{Hg}_2\text{O})\text{C} \cdot \text{C}(\text{Hg}_2\text{O})(\text{Hg} \cdot \text{OH})$ zusammenschließen. Weil unter denselben Bedingungen das Äthylen weder Alkohol bzw. Aldehyd, noch Mercarbid bildet, muß die Alkoholgruppe im Äthanol-salz gemäß unserer Formel $\text{XHg} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ präformiert angenommen werden, woraus auch für die damit eng verwandten Ätherquecksilbersalze unsere Formulierung, cf. Formel II eingangs, gefolgert werden darf.

Mit Kalilauge allein erfolgt auch beim Kochen die Spaltung nur langsam, und es bleibt bis zu etwa 120° zunächst noch ziem-

1) l. c., S. 187. 2) l. c., S. 187.

3) K. A. Hofmann, B. 31, 1904 [1898].

lich viel Äthanolsalz unzersetzt: ein Beweis für die außerordentliche Beständigkeit dieser echt metallorganischen Verbindung, aber man kann schon bei erstmaliger Destillation im Destillat mittels Kaliumcarbonats und Jods deutlich Jodoform¹⁾ nachweisen. Durch wiederholtes Zugabe von Wasser und erneutes Destillieren wächst die Jodoform-Ausbeute im Destillat. Außerordentlich beschleunigt wird die Abspaltung von Aldehyd und Alkohol, wenn man auf 3 g $\text{ClHg} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ und 50 ccm reine 10-proz. Kalilauge noch 3 g KJ hinzufügt, wodurch das Quecksilber komplex gebunden und damit der Austritt der Oxyäthyl-Gruppe erleichtert wird.

Der Aldehyd wurde im Destillat durch den Geruch sowie durch die schnell einsetzende Färbung von Fuchsin-Schwefligsäure nachgewiesen, der Alkohol nach wiederholtem Fraktionieren als Essigester erkannt. Beide zusammen wurden quantitativ bestimmt durch Wägung des aus den Destillaten erhältlichen Jodoforms sowie durch Messung des hierbei eintretenden Verbrauchs an n_{10} -Jodlösung: durch Wägung gefunden an Jodoform vom Schmp. $119^\circ 40$ und 50.8 % der theoretischen, auf $\text{ClHg} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ berechneten Ausbeute; durch Titration gefunden 37 und 40 % des auf $\text{ClHg} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ berechneten Jod-Verbrauchs. Da weder die Titration noch die Wägung des Jodoforms streng quantitativ verläuft, sind die Abweichungen zwischen den einzelnen Bestimmungen an sich beträchtlich und dies um so mehr, als auch die Abspaltung von Aldehyd und Alkohol beim Destillieren durch die Mercarbid-Bildung im Rückstand beeinträchtigt wird.

Man darf aber wohl behaupten, daß gegen 50 % des organischen Teiles aus unserem Äthanol-quecksilberchlorid als Aldehyd und Alkohol beim Destillieren mit Lauge bzw. in Gegenwart von Jodkalium abgespalten werden.

Bei reiner Hydrolyse sollte nach: $\text{HOHg} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ nur Alkohol austreten. Der Aldehyd entsteht durch oxydierende Wirkung des Quecksilberoxydes in dem stark alkalischen Medium auf den Alkohol vor oder nach der Hydrolyse. So erklärt sich auch die bald einsetzende Quecksilber-Ausscheidung.

Mit der Oxydation vereinigt sich noch weiter die Quecksilber-Substitution bis zum Endprodukt Mercarbid $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_4\text{H}_2$.

Um dieses aus dem nicht über 130° abgedampften Rückstand zu isolieren, wird mit verd. Salpetersäure das Alkali und das metallische Quecksilber entfernt und das ungelöst bleibende weiße Nitrat des Mercarbids mit warmer Kalilauge in die hellgelbe Base übergeführt. Um diese zu identifizieren, genügt neben der Unlöslichkeit ihrer Salze in Mineralsäuren die außerordentlich heftige Explosion, die beim Erhitzen über 200° erfolgt. Die Ausbeute an Mercarbid erreicht ungefähr 0.3 g

1) Kontrollversuche mit reinem Äthylen zeigten, daß dieses unter denselben Bedingungen wie oben kein Jodoform gibt.

auf $5 \text{ g ClHg} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{OH}$. Sie wird naturgemäß beschränkt durch die Verflüchtigung von Alkohol bzw. Aldehyd während der Destillation sowie durch den Mangel an verfügbarem Quecksilberoxyd aus dem Molekül des Äthanol-quecksilbersalzes. Gibt man vor dem Destillieren geschlämmtes Quecksilberoxyd hinzu, so steigt die Ausbeute an Mercarbid, während die Destillate ärmer werden an Aldehyd und Alkohol, weil dann die letzteren stärker zur Mercarbid-Bildung herangezogen werden. Dampft man bis über 140° ein, so wird viel Quecksilber metallisch abgeschieden, und es tritt ein Zersetzungsprodukt auf, das einen äußerst widerwärtigen, an Mercaptan und Carbylamin erinnernden Geruch hat und wahrscheinlich identisch ist mit dem von Julius Sand bei der Reduktion von Äthanol-quecksilberchlorid mit alkalischer Zinnchlorürlösung erhaltenen Stoff, den dieser für Diox-y-quecksilberdiäthyl, $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2$, hielt.

Wollte man das hiermit nachgewiesene Auftreten von Alkohol, Aldehyd und Mercarbid aus der von Manchot aufgestellten Formel $\text{C}_2\text{H}_4, \text{Hg}(\text{OH}) \cdot \text{X}$ erklären, so müßte man annehmen, daß beim Erhitzen mit der Alkalilösung das Äthylen erst hydratisiert wird zu Alkohol, der weiterhin Aldehyd und Mercarbid liefert. Eine solche Hydratisierung des Äthylens müßte entweder im Molekül durch die Lauge erfolgen, oder es müßte das Äthylen nach dem Austritt aus der Quecksilber-Verbindung sich mit Wasser verbinden. Weil aber bis zum Schluß der Destillation sich noch unveränderte Base des Ausgangsmaterials vorfindet (wie die Äthylen-Entwicklung mit Salzsäure zeigt), ist die erstere Möglichkeit auszuschließen. Auch eine nachträgliche Hydratisierung des Äthylens findet nicht, oder jedenfalls nicht in dem Maße statt, daß man hieraus unsere obigen Ausbeuten an Alkoholprodukten erklären kann; denn es läßt sich beim Einleiten von Äthylen in alkalische Quecksilberoxyd-Suspension keine nennenswerte Hydratisierung des Äthylens nachweisen.

Da auch bei reduktiver Spaltung mit Natrium-amalgam und Wasser aus unserem Äthanol-quecksilberchlorid Alkohol entsteht, wie schon Julius Sand¹⁾ gefunden hat, schließen wir:

Das Äthylen liegt in diesen Salzen als Oxyäthylgruppe vor, die valenzchemisch an den Quecksilbersalzrest gebunden ist, wie dies unsere Formel $\text{XHg} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ zum Ausdruck bringt.

¹⁾ B. 35. 3180 [1902].