

Wenn der Laurinsäure-Gehalt der Lösungen in 80-proz. Alkohol über 0.65 Äquivalente Säure auf jedes Äquivalent Neutralsalz gesteigert wurde, entstand außer der Verbindung 2 : 1 auch mehr oder weniger von der Verbindung 1 : 1. Wenn aber der Laurinsäure-Gehalt das erwähnte Verhältnis nicht erreichte, haben wir es nicht verhindern können, daß die krystallinische saure Seife durch flockiges neutrales Salz verunreinigt wurde.

Physikal.-chem. Institut d. Akademie Åbo, Finnland.

#### 426. H. Hock und H. Stuhlmann: Über die Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Eisenpentacarbonyl (III. Mitteil.).

[Aus d. Institut für Kohlechemie an d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 21. August 1929.)

Unsere früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> über diesen Gegenstand gründen sich auf die Erkenntnis, daß bei der Einwirkung von Mercurisalzen auf Eisenpentacarbonyl unter geeigneten Bedingungen eine CO-Gruppe oxydativ abgespalten wird unter Bildung von  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$ , Eisentetracarbonylquecksilber, das sich mit einem weiteren Molekül Quecksilbersalz sehr leicht zu den gut krystallisierenden Anlagerungsverbindungen vom Typus  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}, \text{HgX}_2$  zu vereinigen vermag. Ob man bei diesen, was uns wahrscheinlich dünkt, die Formulierung als Komplexsalz  $\text{Hg}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{X}_2]$ , also analog den Ferrocyaniden, vorzunehmen hat, ist noch eine offene Frage, über die wir gelegentlich ausführlicher berichten werden. Gleichzeitig hatten wir auch unter entsprechend gewählten Bedingungen das einfache additive Verhalten zwischen Eisenpentacarbonyl und Quecksilbersalz festgestellt, wodurch die Substitution als eine Folge vorausgegangener Anlagerung erscheint. Neuerdings ist uns die Auffindung einer Reihe weiterer, sehr charakteristischer Additionsverbindungen des Eisenpentacarbonyls gelungen, zu denen man u. a. bei Verwendung von Quecksilberacetat in alkoholischen Lösungen gelangen kann, während nach unseren früheren Mitteilungen (loc. cit.) die Anwendung wäßriger Acetat-Lösung unter Ersatz einer CO-Gruppe durch Quecksilber zu Eisentetracarbonylquecksilber,  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$ , führt.

#### Beschreibung der Versuche.

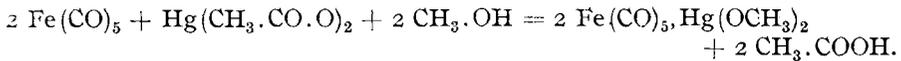
Eisenpentacarbonyl-Quecksilbermethylat.

Löst man 1 Mol. Quecksilberacetat in Methylalkohol und säuert zwecks Beseitigung der entstandenen geringen Trübung mit einigen Tropfen Eisessig an, so fallen nach der darauffolgenden Zugabe von 2 Mol. Pentacarbonyl, das man zweckmäßig in etwas Methylalkohol gelöst anwendet, Krystalle in reichlicher Menge aus, ohne daß hierbei Gasentwicklung beobachtet wird. Anstatt Essigsäure zuzusetzen, kann man das Quecksilberacetat auch in natriumacetat-haltigem Methylalkohol in Lösung bringen und dann das Carbonyl zugeben. Die abfiltrierten, mit Methylalkohol gewaschenen Krystalle bestehen aus makroskopisch goldgelben, glänzenden Blättchen, die,

<sup>1)</sup> B. 61, 2097 [1928], 62, 431 [1929].

mikroskopisch betrachtet, farblos erscheinen und von monoklinem Habitus sind. In Wasser erweisen sie sich als praktisch unlöslich; auch die meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmittel lösen nur wenig, mit Ausnahme von Eisessig und Aceton, letzteres nimmt die Substanz spielend und reichlich auf. Versetzt man die acetonische Lösung langsam tropfenweise mit Wasser, so erfolgt die Wiederausfällung in sehr gut ausgebildeten, dünnen, großen Blättern, die bei Vermeidung von Licht-Zutritt vollkommen farblos anfallen. Läßt man den Körper längere Zeit am Licht stehen, so erfolgt Zersetzung und u. a. Bildung von Eisenoxyd.

Wie die nähere Untersuchung der Reaktion und der Substanz gezeigt hat, findet folgende Umsetzung statt:



Zunächst erfolgt eine Alkohololyse des Quecksilberacetats:  $\text{Hg}(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_2 + 2 \text{CH}_3 \cdot \text{OH} = \text{Hg}(\text{OCH}_3)_2 + 2 \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ . Wahrscheinlich geht dieser Alkohololyse, wie es in anderen, ähnlichen Fällen<sup>2)</sup> nachgewiesen worden ist, eine Anlagerung von 2 Mol. Alkohol an 1 Mol. Quecksilberacetat voraus, der alsdann die Abspaltung von Essigsäure folgt. Hierauf lagern sich auf Zugabe von Carbonyl an 1 Mol. des intermediär gebildeten Quecksilberalkoholats 2 Mol. Carbonyl an. Die frei gewordene, zum Teil veresterte Essigsäure läßt sich im Filtrat nachweisen und bestimmen. An Reaktionsprodukt konnten unter den angegebenen Verhältnissen über 95% d. Th. gewonnen werden, so daß der Umsatz als praktisch vollständig angesprochen werden kann.

2  $\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{Hg}(\text{OCH}_3)_2$ . Ber. Fe 17.06, Hg 30.6, C 22.0, H 0.92.

Gef. „ 17.10, „ 30.6, „ 22.0, „ 1.40.

Löst man die Verbindung in wenig Aceton und gibt alsdann eine wäßrige  $\text{HgCl}_2$ -Lösung hinzu, so wirkt diese auf das angelagerte Carbonyl in der früher beschriebenen Weise ein, indem Zersetzung in folgendem Sinne stattfindet:  $2 \text{Fe}(\text{CO})_5, \text{Hg}(\text{OCH}_3)_2 + 3 \text{HgCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{CH}_3 \cdot \text{OH} + 2 \text{CO}_2 + 2 \text{HCl}$ . Teilt man diese Reaktion auf, so werden auf 1 Mol.

der Verbindung, entsprechend 2 Mol. Carbonyl, zunächst 4 Mol. Salzsäure in Freiheit gesetzt, wovon 2 Mol. zur Bildung von Quecksilberchlorid aus Quecksilberalkoholat verbraucht werden, so daß nach beendeter Reaktion lediglich der Unterschied von 2 Mol. Salzsäure erscheint.

Angewandt: 0.506 g Substanz. Ber. 15.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. HCl. Gef. 15.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. HCl, d. h. 98% der Theorie.

Aus der titrierten Säuremenge läßt sich sowohl der Gehalt der Verbindung an Carbonyl als auch an Quecksilber errechnen.

Auf Zusatz von konz. Salzsäure zu dem Eisenpentacarbonyl-Quecksilbermethylat erfolgt Spaltung, indem das Eisenpentacarbonyl in Freiheit gesetzt wird und sich in Tropfen abscheidet. Konz. Salpetersäure reagiert unter Zersetzung, wobei allerdings das Flüchtiggehen eines Teiles des Pentacarbonyls kaum zu vermeiden ist. Infolgedessen bestimmt man den Eisen-Gehalt am besten durch vorherige Zersetzung der Substanz mit Salpetersäure im Bombenrohr. Beim Kochen mit Wasser ist der Körper sehr beständig und zerfällt erst allmählich; wäßrige Alkalien, namentlich verdünnte, greifen

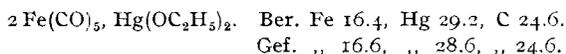
<sup>2)</sup> vergl. Pfeiffer, Organ. Molekülverbindungen, Stuttgart 1922, S. 269.

nur wenig an, während methylalkohol. Kalilauge sofort unter Grünfärbung einwirkt. Beim trocknen Erhitzen im Rohr wird alsbald Carbonyl abgespalten, das sich im kälteren Teile niederschlägt, außerdem tritt Geruch nach Form-  
aldehyd auf.

Der oben dargelegte und von vornherein nicht ohne weiteres durchsichtige Reaktionsverlauf der Bildung wird weiterhin dadurch dokumentiert, daß man noch auf anderem Wege zu der Verbindung gelangen kann. Es war zu vermuten, daß das in der Verbindung angelagerte Quecksilberalkoholat auch für sich allein darstellbar wäre, worüber in der Literatur keine Angaben zu finden sind. Der Versuch bestätigte diese Vermutung durchaus. Läßt man auf Natriummethylat in absol. Methylalkohol die äquivalente Menge Quecksilberchlorid, gleichfalls in Methylalkohol gelöst, einwirken, so bildet sich ein orangeroter Niederschlag, der als Quecksilbermethylat anzusprechen ist. Gibt man zu 1 Mol. der Fällung 2 Mol. Eisenpentacarbonyl, so wird das Alkoholat alsbald unter Bildung von  $2\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Hg}(\text{OCH}_3)_2$  addiert, und der so erhaltene Körper ist mit dem oben beschriebenen identisch. Die Reaktion läßt sich auch mit frisch gefälltem, in Methylalkohol suspendiertem Quecksilberoxyd erreichen, bei allerdings langsamer und nur unvollständiger Umsetzung. Die so gebildete Anlagerungsverbindung kann aus dem abfiltrierten Niederschlag mit Aceton herausgelöst und mit Wasser wieder ausgefällt werden. Sonach besteht kein Zweifel, daß die Verbindung die obige Zusammensetzung bzw. Struktur aufweist.

#### Eisenpentacarbonyl-Quecksilberäthylat.

Auf ganz analogem Wege kann man auch zur entsprechenden Äthylat-  
verbindung gelangen. Man läßt auf 1 Mol. Quecksilberacetat, in absol. Äthylalkohol gelöst, der vorher mit Natriumacetat gesättigt worden ist, 2 Mol. Carbonyl einwirken; dann fallen nach kurzer Zeit schwach grünlich gefärbte Krystalle aus, die manchmal derb und spindelförmig aussehen, mitunter auch dünn prismatisch, nadelförmig erscheinen und oft zu Zwillingen verwachsen sind.



In bezug auf Eigenschaften usw. besteht vollkommene Analogie zum Methylat-Produkt. Auch hier wurde ergänzend wiederum die Verbindung aus Quecksilberäthylat und Carbonyl hergestellt und als identisch befunden. Das Quecksilberäthylat (hergestellt aus Natriumäthylat und Sublimat) wurde isoliert; es zeigte nach sorgfältiger Befreiung von seinem Kochsalz-Gehalt einen Quecksilber-Gehalt von etwa 73%, während reines Äthylat 68.8% Hg verlangt. Immerhin liegt der Quecksilber-Gehalt diesem Wert viel näher als dem Quecksilber-Wert für das Oxyd (92.5%). Bei der Isolierung war der Zutritt von Feuchtigkeit nicht ganz zu vermeiden, wodurch in untergeordnetem Maße Umwandlung in Oxyd erfolgt ist.

Bei dem mit Quecksilberacetat erhaltenen Carbonyl-Äthylat-Produkt wurde auch der qualitative Nachweis der vorhandenen Äthoxylgruppen durchgeführt, und zwar durch Veresterung derselben mit *p*-Nitrobenzoylchlorid. Die Substanz wurde in Aceton gelöst und eine acetonische

Lösung von *p*-Nitro-benzoylchlorid hinzugefügt. Nach 1-stdg. Kochen unter Rückfluß auf dem Wasserbade wurde das Aceton abdestilliert und der Rückstand wiederholt mit Petroläther ausgezogen. Aus dem Petroläther gewann man durch Konzentration den *p*-Nitro-benzoesäure-äthylester, der an seiner Krystallform, seinem Schmelzpunkt (gef. 57°) und Misch-Schmelzpunkt erkannt wurde.

#### Eisenpentacarbonyl-Quecksilberpropylat.

Schließlich wurde noch die entsprechende Propylat-Verbindung auf analogem Wege (unter Zusatz von Natriumacetat) hergestellt.



Der Körper krystallisiert, ähnlich dem Methylat, wieder in Blättchen. Im übrigen entsprechen seine Eigenschaften denen der beiden obengenannten Körper. Außerdem wurde festgestellt, daß er unter geeigneten Bedingungen (in Alkohol) imstande ist, Anlagerungsverbindungen mit Quecksilberchlorid zu bilden, die äußerst gut krystallisieren.

Die Untersuchungs-Ergebnisse zeigen zusammengefaßt eine außerordentlich ausgeprägte Anlagerungs-Tendenz von Quecksilberalkoholaten an Eisenpentacarbonyl, die auch bei anderen Alkoholaten, wie Alkali-alkoholaten usw., wiederzufinden sein wird und hier, wie zu erhoffen ist, wohl eine Aufklärung der von Freundlich und Malchow<sup>6)</sup> beobachteten Einwirkung von Natriumalkoholat usw. auf Eisenpentacarbonyl (Darstellung von Eisentetra-carbonyl) erbringen dürfte.

Wir danken der I.-G. Farbenindustrie für das uns zur Verfügung gestellte Eisencarbonyl.

---

### 427. Otto Behaghel und Martin Rollmann: Über die Veränderung der Acidität von Glykolsäure- und Thio-glykolsäure-Abkömmlingen beim Ersatz des Sauerstoffs und Schwefels durch Selen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Gießen.]  
(Eingegangen am 28. August 1929.)

Ostwald hat bei seinen Untersuchungen „über die Affinitätsgrößen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Zusammensetzung und Konstitution derselben“<sup>1)</sup> durch Leitfähigkeits-Messungen die auffallende Tatsache festgestellt, daß schwefel-haltige Säuren weniger stark sein können als gleichgebauete sauerstoff-haltige. Da man gerade das Gegenteil erwarten sollte, glaubte Ostwald, die Ursache für dieses überraschende Verhalten in besonderen räumlichen Verhältnissen der betreffenden Schwefelverbindungen suchen zu müssen.

---

<sup>3)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **141**, 317 [1924].

<sup>1)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **3**, 176, 247, 369 [1889].