

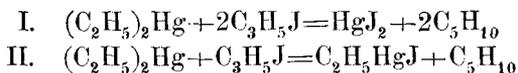
Über die Einwirkung des Quecksilberäthyls auf Jodide von Kohlenwasserstoffen und eine neue Synthese des Acetylens.

Von **Dr. Wilhelm Suida.**

(Aus dem Laboratorium des Professors E. Ludwig.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1880.)

Vor vielen Jahren hat Professor E. Ludwig in der Absicht die Synthese eines Amylen's zu bewerkstelligen, die Einwirkung von Quecksilberäthyl auf Jodallyl zu studiren begonnen; es war dabei vorausgesetzt, dass entweder nach Gleichung I Jodquecksilber und Amylen oder nach Gleichung II Quecksilberäthyljodid und Amylen entstehen würden:



Kaum waren die darauf bezüglichen Versuche begonnen, so erschien eine Mittheilung von A. Wurtz¹, welche die Resultate der Einwirkung von Zinkäthyl auf Jodallyl enthielt, darunter auch die Bildung eines Amylen's.

In Folge dessen setzte Professor Ludwig die begonnenen Versuche nicht weiter fort. Da er mir die Mittheilung machte, dass Quecksilberäthyl auf Jodallyl ganz glatt einwirkt, so schien es mir wichtig genug, diese Reaction genauer zu studiren, zumal die von Wurtz² verfolgte Reaction des Zinkäthyls auf Jodallyl keineswegs glatt verläuft, indem bei derselben ausser einem Amylen, Diallyl, Diamylen, Äthylen, Propylen und Amylwasserstoff entstehen.

Ich habe demnach zuerst die Einwirkung des Quecksilberäthyls auf Jodallyl untersucht und nachdem ich dabei zu einem

¹) Jahresbericht für Chemie, 1862, 407.

²) Jahresbericht für Chemie, 1863, 492.

sehr befriedigenden Resultate gelangt war (welches allerdings den eingangs angeführten Gleichungen nicht entspricht), die Reaction des Quecksilberäthyls auf andere Jodide studirt.

I. Einwirkung von Quecksilberäthyl auf Allyljodid.

Wird Allyljodid mit Quecksilberäthyl im Verhältniss von 1 Molecul zu 1 Molecul in zugeschmolzenen Röhren 1—2 Tage lang bei 120—150° C. erhitzt, so findet man nach dem Erkalten in jedem Rohre eine dichte aus grossen, farblosen, perlmutterglänzenden Krystallblättern bestehende Masse, welche von einer stark lichtbrechenden Flüssigkeit durchtränkt ist, und beim Öffnen der Röhren ist kein Überdruck wahrzunehmen.

Die Krystalle sind nach dem Abtropfen der Flüssigkeit, Abpressen und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol leicht vollkommen rein zu erhalten. Die folgenden Quecksilber- und Jodbestimmungen beweisen, dass dieser Körper Quecksilberäthyljodid ist.

- I. 0.7309 Grm. Substanz gaben 0.4813 Grm. Jodsilber entsprechend 0.2601 Grm. Jod.
 II. 0.6513 Grm. Substanz gaben 0.3665 Grm. Quecksilber und 0.4378 Grm. Jodsilber, entsprechend 0.2366 Grm. Jod.

	Berechnet für C_2H_5HgJ	Gefunden	
		I	II
J . . .	35.67%	35.58%	36.32%
Hg .	56.19%	—	56.27%

Die von den Krystallen abgeessene Flüssigkeit wurde der fractionirten Destillation unter Anwendung der Linnemann'schen Fractionirvorrichtung unterworfen. Bei 50° C. fängt die Flüssigkeit zu sieden an; der Thermometer steigt sehr langsam auf 62—63° C., bleibt einige Zeit stationär, steigt dann auf 70—71° C., bleibt hier wieder einige Zeit stehen und steigt dann rasch über 140° C. Durch wiederholtes Fractioniren konnten recht gut zwei Fractionen von 58—60° C. und von 70—72° C. gewonnen werden. Die bei 70—72° C. siedende Fraction war stark jodhaltig und besass alle Eigenschaften des Jodäthyls. Die bei 58—60° siedende Fraction konnte durch Destilliren nicht

ganz jodfrei erhalten werden, und wurde desshalb zum Schluss über metallisches Natrium destillirt. Der Siedepunkt lag dann constant bei 58—58·5° C., welcher nach den Angaben von Wurtz dem Diallyl entspricht. Die Bestimmung der Dampfdichte im Hofmann'schen Apparat ergab:

Angewandte Substanz = 0·0659 Grm.

Abgelesenes Volumen = 86·84 ccm. bei 100° C.

Ziehende Quecksilbersäule = 548·5 bei 100° C.

Barometerstand = 743·5 Mm. bei 12·9° C.

Gefundene Dampfdichte = 3·01.

Berechnete Dampfdichte für C_6H_{10} = 2·85

Brom wird von dem Körper ohne Bromwasserstoffentwicklung aufgenommen. Nach dem Behandeln mit schwefeliger Säure erstarrt das Bromproduct zu einer weissen etwas röthlich gefärbten festen Masse. Dasselbe löst sich in heissem Wasser wenig, in Alkohol, Äther und Benzol sehr leicht und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in farblosen Nadeln heraus. Die Krystalle schmelzen im reinen Zustande bei 63° C. und riechen angenehm ätherartig. Die von denselben ausgeführte Brombestimmung ergab Zahlen, die für das Diallyltetrabromid stimmen, wie folgt:

0·4023 Grm. Substanz gaben 0·4295 Grm. Silber entsprechend 0·3181 Grm. Brom.

	Berechnet für $C_6H_{10}Br_4$	Gefunden
Br	79·60%	79·08%

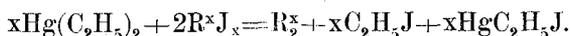
Diesen Ergebnissen zufolge ist die bei 58° C. siedende Flüssigkeit als Diallyl anzusehen.

Da die Reaction zwischen Jodallyl und Quecksilberäthyl vollständig glatt verläuft und ausser Jodäthyl, Diallyl und Quecksilberäthyljodid keinerlei Nebenproducte beobachtet werden konnten, so ist dieselbe durch nachstehende Gleichung auszudrücken:



¹ Nicht so ganz glatt verläuft die Reaction, wenn man statt Quecksilberäthyl, Quecksilberdiphenyl auf Allyljodid einwirken lässt. Allerdings

Wenn die zwischen Quecksilberäthyl und Jodallyl beobachtete Reaction sich verallgemeinern liesse, so hätte man in ihr ein bequemes Mittel zur Synthese verschiedener Kohlenwasserstoffe, man würde durch die Einwirkung von Quecksilberäthyl auf verschiedene Jodide im Sinne der folgenden Reactions-gleichung eine Verkettung der Kohlenwasserstoffreste, welche in den Jodiden enthalten sind, und somit den Aufbau höherer Kohlenwasserstoffe ermöglichen.



In dieser Gleichung bedeutet R einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, dessen Valenz x ist.

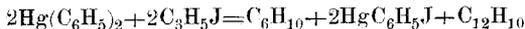
Ich habe zunächst am Jodoform untersucht, ob diese allgemeine Reactions-gleichung für dasselbe giltig ist. Ist sie giltig, dann würde man bei der Einwirkung von Quecksilberäthyl auf Jodoform Acetylen erhalten müssen. In dem folgenden Abschnitt II soll gezeigt werden, dass diese Voraussetzung sich bewährt hat.

II. Einwirkung von Quecksilberäthyl auf Jodoform.

Digerirt man Jodoform mit Quecksilberäthyl zu gleichen Gewichtstheilen im zugeschlossenen Glasrohre bei 120° einen Tag lang, so entweichen beim Öffnen der erkalteten Röhre Ströme eines mit leuchtender Flamme brennenden Gases und in der Röhre bleiben wieder grosse farblose Krystallblätter und etwas bräunlich gefärbte Flüssigkeit zurück. Die entweichenden Gase, in ammoniakalische Kupferchlorürlösung oder ammoniakalische Silbernitratlösung geleitet, erzeugen Niederschläge von hellgrauer, resp. ziegelrother Farbe.

Die Reaction geht besser vor sich, wenn man Jodoform und Quecksilberäthyl in dem angegebenen Verhältnisse in einem Kölbchen im Paraffinbade sehr langsam bis auf 120° C. erhitzt.

bildet sich hierbei auch Diallyl, das durch die feste Tetrabromverbindung charakterisirt wurde, neben Quecksilberphenyljodid; jedoch tritt hierbei auch eine grössere Menge Diphenyl auf (Schmelzpunkt 70.5° C., Siedepunkt 257—259° C.), so dass die Reactions-gleichung in diesem Falle wie folgt zu formuliren wäre:



Bei raschem Erhitzen tritt die Reaction so stürmisch ein, dass ein grosser Theil der Reactionsproducte verloren geht.

Da das bei der Reaction entstehende Gas von ammoniakalischem Silber- respective Kupferchlorürlösung nicht vollständig absorbiert wurde, so musste zur vollständigen Erforschung der Reaction auch die Natur des nicht absorbierten Gases ermittelt werden. Zu diesem Zwecke wurden Quecksilberäthyl und Jodoform in ein Kölbchen gebracht, das in ein Paraffinbad gesenkt war; das Kölbchen war dicht mit einem Liebig'schen Kühler verbunden, an dessen Kühlrohr schlossen sich zwei Peligot'sche Absorptionsapparate an, die ammoniakalische Silbernitratlösung enthielten; aus dem letzten dieser Absorptionsapparate gelangte das unabsorbirte Gas noch durch ein mit verdünnter Schwefelsäure gefülltes (behufs Absorption des Ammoniaks) Waschfläschchen und dann in ein Quecksilbergasometer. Das entweichende Gas wurde selbstverständlich erst dann aufgefangen, wenn die Reaction so lange im Gange war, dass das entweichende Gas mit helleuchtender ruhiger Flamme brannte, also das Verdrängen der im Apparate vorhanden gewesenen Luft angenommen werden konnte.¹

Die Reaction beginnt schon knapp über 70° C., wird bei 90° C. ziemlich lebhaft, um dann wieder an Heftigkeit nachzulassen. Bei 100—105° C. ist die Reaction schon beendet; in der ammoniakalischen Silbernitratlösung ist ein hellgrauer Niederschlag entstanden, während über dem Quecksilber sich eine reichliche Menge Gas angesammelt hat. Der Rückstand im Kölbchen erstarrt beim Erkalten zu einem mit etwas Flüssigkeit durchsetzten bräunlichen Krystallkuchen.

Um die im Kölbchen zurückgebliebene Flüssigkeit zu gewinnen, wurde die ganze Masse im Fractionirkölbchen mit aufgesetztem Linnemann'schen Rohr der Destillation bis 80° C. unterworfen. Die Flüssigkeit ging fast vollständig zwischen 65° C. und 75° C. über. Durch wiederholte fractionirte Destillation konnte eine grössere Menge einer constant bei 71—72° C. siedenden stark lichtbrechenden farblosen Flüssigkeit gewonnen

¹ Auf den dichten Schluss des Apparates war bei dessen Herstellung besondere Sorgfalt verwendet worden.

werden, welche sich, der Jodbestimmung zufolge, als Jodäthyl erwies.

0·4734 Grm. Substanz gaben 0·7079 Grm. Jodsilber, entsprechend 0·3825 Grm. Jod.

	Berechnet für C_2H_5J	Gefunden
J.	81·41 ⁰ / ₁₀₀	80·81 ⁰ / ₁₀₀

Die im Fractionirkölbehen zurückgebliebenen Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisirt und so in der wohl charakterisirten Form des Quecksilberäthyljodides erhalten. Die Quecksilberbestimmung ergab folgende Zahlen:

0 5348 Grm. Substanz gaben 0·3024 Grm. Quecksilber.

	Berechnet für C_2H_5HgJ	Gefunden
Hg.	56·19 ⁰ / ₁₀₀	56·54 ⁰ / ₁₀₀

Das von der ammoniakalischen Silberlösung nicht absorbirte Gas, das über Quecksilber aufgefangen worden war, wurde einer Analyse im Eudiometer unterworfen, bei welcher sich die folgenden Zahlen ergaben:

	Volumen	Druck	Temp.	Reduc. Volumen
Gas feucht.	131·12	0·1751	24·5	18·319
Nach Zusatz von Sauerstoff	418·87	0·4668	24·8	170·320
Nach der Verbrennung	389·12	0·4360	24·8	147·23
Nach der Absorption der Kohlensäure	345·58	0·3918	23·9	124·51
Nach Zusatz von Wasser- stoff.	705·23	0·7351	24·7	475·44
Nach der Verbrennung. . . .	357·55	0·3909	24·8	120·51

Im Gas gefundener Stickstoff 6·20.

Diesem entsprechende Luft 7·75.

Kohlenwasserstoff ist daher 10·569.

Dafür ist Contraction 23·09.

Kohlensäure 22·72.

Auf ein Volumen bezogen ist Contraction 2·18.

Kohlensäure 2·15.

Für C_2H_4 berechnete Contraction 2·00.
Kohlensäure 2·00.

Das Resultat der Gasanalyse sollte noch durch die Darstellung des Äthylenbromides und die Untersuchung desselben bestätigt werden. Zu diesem Zwecke wurde das von der ammoniakalischen Silberlösung nicht absorbirte Gas durch einen Pettenkofer'schen Absorptionsapparat geleitet, der unter Wasser eine Schichte Brom enthielt; das Gas wurde von dem Brom absorbirt und nach Entfernung des überschüssigen Broms durch wässrige Kalilauge, schied sich am Boden ein farbloses schweres Öl ab, welches von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen wurde.

Bei 128—133° ging der grösste Theil der Flüssigkeit über; eine Brombestimmung des Destillates ergab:

0·2198 Grm. Substanz gaben 0·2530 Grm. Silber, entsprechend 0·1874 Grm. Brom.

	Berechnet für $C_2H_4Br_2$	Gefunden
Br.	85·10 ⁰ / ₀	85·26 ⁰ / ₀

Das von der ammoniakalischen Silberlösung nicht absorbirte Gas ist somit Äthylen.

Der in der ammoniakalischen Silbernitratlösung entstandene Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit ammoniakhaltigem Wasser und zuletzt mit reinem Wasser gewaschen, dann zwischen Fliesspapier abgepresst und, gewöhnlich noch feucht, in ein Gasentwicklungskölbchen gebracht. In das Kölbchen wurde ein gläsernes Eimerchen, mit concentrirter Salzsäure gefüllt, gestellt und dann ein lebhafter Kohlensäurestrom durchgeleitet, bis alle Luft aus dem Apparate verdrängt war. Die hierzu verwendete Kohlensäure wurde aus kohlensaurem Mangan erhalten. War der Apparat mit Kohlensäure vollständig gefüllt, so wurde durch Schütteln des Kölbchens das darin befindliche Eimerchen umgeworfen und die Salzsäure ergoss sich aus demselben auf den im Kölbchen befindlichen Niederschlag. Unter ziemlich starker Erwärmung wirkt die Salzsäure auf den Niederschlag ein, unter Entwicklung eines mit leuchtender Flamme

brennenden Gases, welches zur Analyse über Quecksilber aufgefangen wurde. Durch ferneres Durchleiten von Kohlensäure wurde der Rest des Gases in das Absorptionsrohr gedrückt.

Zur Absorption der Kohlensäure und von etwas mit übergerissener Salzsäure wurde in das Rohr eine weiche Kalikugel eingeführt und 12 Stunden mit dem Gas in Berührung gelassen. Das nach der Absorption übrig gebliebene Gas wurde sodann in einem Eudiometer der Analyse unterworfen. Die folgenden gasanalytischen Resultate beziehen sich auf Gase von verschiedenen Darstellungen.

I.

	<u>Volumen</u>	<u>Druck</u>	<u>Temp.</u>	<u>Reduc.¹⁾ Volumen</u>
Gas feucht.....	114·74	0·1455	21·0	13·53
Nach Zusatz von Sauerstoff.	392·06	0·4250	21·4	147·62
Nach der Verbrennung....	363·38	0·3965	21·9	126·81
Nach der Absorption der Kohlensäure	305·80	0·3392	22·0	95·99

Contraction 20·81.

Kohlensäure 30·81.

Auf ein Volumen bezogen ist:

Contraction 1·53.

Kohlensäure 2·27.

II.

	<u>Volumen</u>	<u>Druck</u>	<u>Temp.</u>	<u>Reduc. Volumen</u>
Gas feucht.....	107·92	0·1452	24·7	12·08
Nach Zusatz von Sauerstoff	428·92	0·4677	24·8	174·77
Nach der Verbrennung....	401·26	0·4419	25·0	153·79
Nach der Absorption der Kohlensäure	351·42	0·3918	24·3	126·44

Contraction 20·98.

Kohlensäure 27·35.

Auf ein Volumen bezogen ist:

Contraction 1·73.

Kohlensäure 2·26.

¹ Auf 0° C. und 1 M. Quecksilberdruck.

III.

	<u>Volumen</u>	<u>Druck</u>	<u>Temp.</u>	<u>Reduc. Volumen</u>
Gas feucht.....	129·63	0·1585	23·0	16·45
Nach Zusatz von Sauerstoff	423·90	0·4554	23·0	169·88
Nach der Verbrennung....	389·12	0·4208	22·6	143·90
Nach der Absorption der Kohlensäure	325·50	0·3599	23·2	107·95

Contraction 25·98.

Kohlensäure 35·95.

Auf ein Volumen bezogen ist:

Contraction 1·57.

Kohlensäure 2·18.

IV.

	<u>Volumen</u>	<u>Druck</u>	<u>Temp</u>	<u>Reduc. Volumen</u>
Gas feucht.....	83·40	0·1199	22·8	7·64
Nach Zusatz von Sauerstoff	333·66	0·3732	23·0	108·40
Nach der Verbrennung....	313·60	0·3530	22·6	96·34
Nach der Absorption der Kohlensäure	275·96	0·3120	22·5	79·55

Contraction 12·06.

Kohlensäure 16·79.

Auf ein Volumen bezogen ist:

Contraction 1·57.

Kohlensäure 2·19.

V.

	<u>Volumen</u>	<u>Druck</u>	<u>Temp.</u>	<u>Reduc. Volumen</u>
Gas feucht.....	91·20	0·1260	23·8	8·73
Nach Zusatz von Sauerstoff	342·50	0·3803	24·0	112·77
Nach der Verbrennung....	320·60	0·3580	24·4	98·67
Nach der Absorption der Kohlensäure	273·40	0·3165	23·8	79·61

Contraction 14·10.

Kohlensäure 19·07.

Auf ein Volumen bezogen ist:

Contraction 1·61.

Kohlensäure 2·18.

Die in diesen fünf Analysen gefundenen Werthe stimmen annähernd mit den vom Acetylen geforderten. Zum besseren Vergleich stelle ich hier die für ein Volumen gefundenen Werthe der Contraction und der bei der Verbrennung entstandenen Kohlensäure mit denen des Acetylens zusammen.¹

	C o n t r a c t i o n		K o h l e n s ä u r e	
	Gefunden	für Acetylen berechnet	Gefunden	für Acetylen berechnet
I.	1·53	1·50	2·27	2·00
II.	1·73	1·50	2·26	2·00
III.	1·57	1·50	2·18	2·00
IV.	1·57	1·50	2·19	2·00
V.	1·61	1·50	2·18	2·00

Sowohl die Silberverbindung, als auch die Kupferverbindung haben vollständig das Aussehen der entsprechenden Verbindungen des Acetylens, die Silberverbindung explodirt beim Erhitzen für sich oder beim Darauflagen mit einem Hammer.

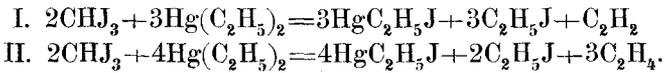
Das aus der Silberverbindung abgeschiedene Gas hat den Geruch des Acetylen's und brennt, wie schon angeführt, mit hell leuchtender Flamme.

¹ Aus dieser Tabelle ersieht man, dass die Analysen des untersuchten Gases für die bei der Verbrennung auftretende Contraction und Kohlensäure, grössere Werthe ergeben haben, als sie dem reinen Acetylen entsprechen würden. Wenngleich die Abweichungen der gefundenen Zahlen von den für Acetylen berechneten nicht übermässig gross sind, so müssen sie doch als viel zu gross für Versuchsfehler bei gasometrischen Operationen bezeichnet werden. Ich vermute, dass bei dem Process ausser dem Äthylen und Acetylen noch ein gasförmiger Kohlenwasserstoff von der Natur des Acetylens gebildet wird, welcher kohlenstoffreicher als dieses ist. Dieser Kohlenwasserstoff könnte ebenso wie das Acetylen, eine Silberverbindung geben, aus der er beim Zerlegen mit Salzsäure sich wieder abschiede.

Bei der Einwirkung von Quecksilberäthyl auf Jodoform entstehen somit folgende Körper:

1. Quecksilberäthyljodid,
2. Äthyljodid,
3. Äthylen,
4. Acetylen.

Dem gleichzeitigen Auftreten von Äthylen neben Acetylen liegen zwei Reactionen zu Grunde, welche in folgenden zwei Gleichungen zum Ausdruck gelangen:



Aus den zwei angeführten Reactionen zwischen Jodiden der Kohlenwasserstoffe und Quecksilberdiäthyl ersieht man, dass die Reactionen bei Anwendung des Quecksilberdiäthyls immerhin viel glatter verlaufen, als bei Anwendung des Zinkäthyls.

Es sind auch schon mehrere Jodide der Äthyl- und Äthylenreihe in den Kreis dieser Untersuchung bezogen worden; die Resultate derselben sind noch nicht zum völligen Abschluss gelangt, wesshalb ich deren Mittheilung für später verschieben muss.