

Racemats und  $B'C$ , die Löslichkeit des Tartratgemisches zusammenfallen. Oberhalb und unterhalb davon haben wir die Löslichkeiten von  $r$  und  $l$ -Tartrat aufgetragen und zwar sind  $RR'$  und  $SS'$  die Löslichkeiten der Tartrate. Die Linien  $R'B$  und  $S'B$  stellen die Löslichkeiten der Tartrate in Gegenwart von Racemat dar. Sämmtliche Linien umranden drei Flächen  $RR'CBR'$ ,  $SS'CBS'$  und  $R'BS'$ , welche Sättigung an resp.  $r$ -,  $l$ -Tartrat und Racemat darstellen bei wechselnder Zusammensetzung der Lösung. Machen wir einen Schnitt durch die Temperaturaxe und  $B$ , so erhalten wir die vorher besprochene Figur 1, welche die Löslichkeit des reinen Racemats und des Tartratgemisches darstellt. Wie man sieht, fallen bei der Projection des Modelles die Punkte  $A$  und  $A'$ , welche hier erheblich divergiren, zusammen.

Es zeigt sich also durch diese Arbeit einerseits, dass das Thermometer unter Umständen ein geeignetes Instrument zur Bestimmung racemischer Umwandlungspunkte ist. Andererseits zeigten sich die von Kenrick und Dawson bei der racemischen Umwandlung des Ammoniumbimalats beobachteten Löslichkeitsverhältnisse auch bei dem Fall des Rubidiumracemats vollständig bestätigt; nur waren die hierbei obwaltende Temperatur und die untersuchten Verbindungen viel leichter zugänglich, während das Bild des ganz eigenthümlichen Verhaltens durch den scharfen Knick, den die Löslichkeitscurven des Racemats und des Tartratgemisches bilden, ein viel prägnanteres war.

### 380. K. A. Hofmann: Reaction von Acetaldehyd und Acetessigester mit Merkurinitrat.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 13. August.)

Kutscherow<sup>1)</sup> hat gezeigt, dass Acetylen beim Erwärmen mit Wasser und Quecksilberbromid den Acetaldehyd liefert. Diese Fähigkeit eines Merkurisalzes, an das Acetylen Wasser anzulagern, haben auch Travers und Plimpton<sup>2)</sup> beobachtet, als sie das explosive Product aus ammoniakalischer Quecksilberoxyd-Ammoncarbonatlösung  $3(C_2Hg) + H_2O$  mit Salzsäure zersetzten. Dabei wurden ca.  $\frac{2}{3}$  des Kohlenstoffes als Acetylen frei, der Rest war in Aldehyd übergegangen. Kürzlich fand ich nun, dass aus einer mit Salpetersäure angesäuerten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 1540.

<sup>2)</sup> Journ. chem. soc. (1894) 65, 265.

Merkurinitratlösung sowohl durch Acetylen<sup>1)</sup> als auch durch Aldehyd ein weisser krystalliner Körper gefällt wird von der Zusammensetzung  $C_2Hg_2NO_4H$ . Dieser leitet sich entweder vom Aldehyd oder von dem damit isomeren Vinylalkohol ab durch Ersatz dreier Wasserstoffatome gegen Quecksilber. Zwischen den beiden Formeln  $NO_3Hg \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} C \cdot C \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} H$   $\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} O$

oder  $Hg : C : C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} HgNO_3$   $\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} OH$  kann ich zwar gegenwärtig noch nicht mit Sicherheit entscheiden, doch möchte ich meine Resultate jetzt schon veröffentlichen, da das Verhalten dieser Substanz gegen Natronlauge einen tiefen Einblick gewährt in den Bildungsvorgang des kürzlich von mir beschriebenen Oxymercarbides<sup>2)</sup>.

Aus einer mit etwas freier Salpetersäure versetzten Merkurinitratlösung fällt Acetylen nach wenigen Minuten ein weisses, sehr fein krystallines Pulver. Setzt man das Einleiten des Gases mehrere Stunden lang fort, so mischt sich häufig eine specifisch leichtere schwärzliche Substanz bei.

Man unterbricht daher, sobald keine beträchtliche Vermehrung des weissen Niederschlages mehr eintritt, wäscht mehrmals mit etwa 2-procentiger Salpetersäure und trocknet zuerst auf porösem Thon dann im Vacuum.

$C_2Hg_2NO_4H$ . Ber. C 4.77, Hg 79.52, N 2.78, H 0.19.

Gef. » 4.91, » 79.98, » 2.67, » 0.53.

In Wasser ist der Körper kaum löslich, auch nicht in verdünnter, ca. 3-procentiger Salpetersäure von gewöhnlicher Temperatur. Stärkere Salpetersäure löst, namentlich beim Erwärmen, unter Zersetzung. Verdünnte Salzsäure macht beim Erwärmen Aldehyd frei, und Quecksilberchlorid geht in Lösung. Mit concentrirter Schwefelsäure schäumt die Substanz auf, ein Zusatz von Eisenvitriollösung giebt dann starke Stickoxydreaction. Durch Alkalien lässt sich der Stickstoff als Salpeter gewinnen, woraus hervorgeht, dass die Substanz ein Nitrat ist. Beim Erwärmen mit Natronlauge und Cyankaliumlösung entsteht viel Aldehydharz mit dem dafür charakteristischen Geruch.

Durch trocknes Erhitzen erfolgt Verpuffung unter Flammerscheinung und gelblichen Nebeln.

Schön krystallisirt entsteht derselbe Körper bei Verwendung von Aldehyd.

30 g Merkurinitrat ( $Hg(NO_3)_2 \cdot 8H_2O$ ) werden mit 50 ccm Wasser und 5 ccm 20-procentiger Salpetersäure verrührt und dann 30 ccm der Aldehyd-Alkoholmischung, wie sie bei 60° aus der wässrigen Chromsäure-Schwefelsäurelösung abdestillirt, unter Schütteln an-

<sup>1)</sup> cf. pharm. Centralhalle (1897, 37, 666)

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 1904.

gegeben. Nach 14-tägigem Stehen im Dunkeln scheiden sich 12 g des Nitrates,  $C_2Hg_2NO_4H$ , ab als farblose, doppelbrechende Prismen mit aufgesetzten Pyramiden von gerader Auslöschung und drusiger Vereinigung.

Aus dem Filtrate fällt durch Salzsäure Calomel: 1.4 g.

Diese Bildung von Merkurosalz ist secundärer Natur, da bei Anwendung anderer Mengenverhältnisse der reagirenden Stoffe das Verhältniss zwischen dem gebildeten Aldehydderivat und dem Calomel sehr stark variiert.

Die aus Aldehyd erhaltene Substanz erwies sich als identisch mit dem Acetylenpräparat.

Beim Erhitzen trat Verpuffung ein mit metallischem Beschlag und gelblichem Nebel. Mit heisser, verdünnter Salzsäure wurde Aldehyd frei, während Quecksilberchlorid und etwas Quecksilberchlorür<sup>1)</sup> entstand. Cyankalium-Natronlauge entwickelt beim Erhitzen mit der Substanz einen starken Geruch nach verharzendem Aldehyd.

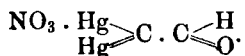
$C_2Hg_2NO_4H$ . Ber. C 4.77, Hg 79.52, N 2.78, H 0.19.

Gef. » 4.61, » 79.43, » 2.85, » 0.41.

Beim Kochen mit einer alkoholischen Hydrazinhydratlösung entwichen 5.34 pCt. Stickstoff und 0.21 pCt. Acetylen. Dieses entsteht also nur in sehr untergeordneter Menge, während ein grosser Theil des Kohlenstoffs als stickstoffhaltige Verbindung zurückbleibt.

Nimmt man nun an, dass der Zerfall in Acetylen oder Aldehyd und Quecksilberoxyd vor sich gehe, so sollten 5.53 pCt. Stickstoff entwickelt werden, was in der That ziemlich genau der Fall ist. Die vorhandene Salpetersäure erhält man im Rückstand als Hydrazinnitrat.

Da die Substanz aus Aldehyd entsteht und mit Salzsäure wie auch mit alkalischer Cyankaliumlösung Aldehydreactionen giebt, so fasst man sie am einfachsten auf als einen Aldehyd, in dem drei Wasserstoffatome durch Quecksilber substituiert sind:



Allerdings kann man auch verschiedene Gründe geltend machen für eine Ableitung von Vinylalkohol.

Poleck und Thümmel<sup>2)</sup> finden im käuflichen Aether eine Verunreinigung, die mit einer wässrigen Lösung von Sublimat und Kaliumbicarbonat einen amorphen, complicirt zusammengesetzten Niederschlag liefert. Sie vermuthen, dass Vinylalkohol diese reactionsfähige Beimischung sei. Ich erhielt beim Schütteln einer Quecksilberchlorid-Kaliumbicarbonatflüssigkeit mit Aldehydalkohol (50 pCt. Aldehyd)

<sup>1)</sup> Aldehyd vermag Quecksilberchlorid zu reduciren.

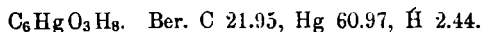
<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 2863.

schon nach 25 Minuten in grosser Menge ein weisses Pulver, das mit Salzsäure und auch mit Natronlauge-Cyankalilösung sehr starke Aldehydreaction gab. Gegen Kalilauge verhielt sich mein Präparat sehr ähnlich mit dem der genannten Herren, doch fand ich bei der Analyse ca. 4 pCt. Quecksilber weniger, als in der citirten Abhandlung angegeben ist; dies liegt aber nur daran, dass bald mehr, bald weniger Calomel sich beimengt. Sollte nun in unseren Fällen der Substitution durch Quecksilber eine Umlagerung in die Enolform vorausgehen, dann liesse sich erwarten, dass auch andere hierzu befähigte Substanzen mit Quecksilbernitrat und auch mit Quecksilberchlorid-Kaliumbicarbonat reagirten. In der That giebt Acetessigester mit einer angesäuerten Merkurinitratlösung schon nach 2 Stunden einen schön weissen, pulverigen Niederschlag.

Um ein reines Präparat zu erhalten, muss man in stark verdünnter (ca. einprocentiger Merkurinitrat-) Lösung und bei einer  $+5^{\circ}$  nicht überschreitenden Temperatur arbeiten. Nach dem wiederholten Auswaschen mit verdünnter (einprocentiger) Salpetersäure und Trocknen im Vacuum erhält man ein weisses, specifisch leichtes, sehr feines Pulver. Dieses zersetzt sich beim Erhitzen ruhig und liefert dabei viel Kohle und karamelartigen Geruch. Wasser benetzt nur sehr schwer und scheint auch beim Erhitzen nicht zu lösen. In warmer verdünnter Salzsäure erfolgt Lösung und Abspaltung von theilweise unzersetztem Ester. Auch beim Erwärmen mit Cyankaliumlösung tritt der Geruch nach Acetessigester auf. Eisenchlorid färbt schön kirschroth. Mit Schwefelsäure und Eisenvitriol erhält man keine Salpetersäurereaction.

Verdünnte Natronlauge löst beim Erwärmen auf; leitet man in das Filtrat Kohlensäure, so bildet sich nach mehreren Stunden eine schwach gelbliche, durchsichtige Gallerte.

Die aus verdünnter salpetersaurer Merkurinitratlösung durch Acetessigester gefällte Substanz entspricht der Formel:



Diese Verbindung leitet sich ab vom Acetessigester durch Ersatz der Methylenwasserstoffatome gegen Quecksilber<sup>1)</sup>.

Aceton liefert mit saurer Merkurinitratlösung eine hellgelbstichige krystalline Verbindung von der Formel  $\text{C}_3\text{Hg}_3\text{H}_3\text{O}(\text{NO}_3)_2$ , in der wahrscheinlich die drei Quecksilberatome an einem Kohlenstoffatom sitzen, worauf ich in einer späteren Publication zurückkommen werde. Nach dem Vorhergehenden scheint also die Fähigkeit, Wasserstoff gegen

<sup>1)</sup> Lippmann hat aus dem Natriumsalz des Acetessigesters mit Sublimat den Körper  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3)_2$  erhalten: Zeitschr. f. Chem. 1869, 29.

Quecksilber auszutauschen, dem Kohlenstoffatom zuzukommen, das neben einer Aldehyd- oder Keton-Gruppe steht. Ob dies allgemein zutrifft, kann ich bis jetzt nicht sagen, aber jedenfalls ist die Sache der weiteren Ausarbeitung werth.

Eine Entscheidung zwischen der Aldehyd- und der Vinylalkohol-Formel bei unserem Nitrat  $C_2Hg_2NO_4H$  konnte man erwarten aus dem Studium der Einwirkung von Jodäthyl. Erhitzt man das Nitrat mit Jodäthyl (2 Mol. auf je ein Atom Quecksilber) in Aetherlösung auf  $80^\circ$  während mehrerer Stunden, so erhält man einen in Wasser, Jodkaliumlösung und auch in verdünnter Salpetersäure unlöslichen gelben Körper, der nach wiederholtem Extrahiren mit diesen Reagentien und nach dem Waschen mit Alkohol und Aether die Zusammensetzung  $C_2Hg_3J_2$  hat.

Ber. C 2.74, Hg 68.33, J 28.92.

Gef. » 3.02, » 68.24, » 29.03.

Diese Substanz ist sehr lichtempfindlich und färbt sich auch im zerstreuten Tageslichte bald grau. Im Dunkeln kann sie beliebig lange aufbewahrt werden. Beim Erhitzen schwillt sie stark auf und liefert neben viel Kohle ein Sublimat von Quecksilberjodid. Verdünnte Salzsäure löst auch beim Erhitzen nicht. Aus der Zusammensetzung wird sofort klar, dass die Reaction mit Jodäthyl keine Entscheidung liefern kann, ob unserem Nitrat Aldehyd oder Vinylalkohol zu Grunde liege.

Sehr merkwürdig ist nun das Verhalten des Nitrates  $C_2Hg_2NO_4H$  gegen verdünnte wässrige Natronlauge. Diese liefert bei gelindem Erwärmen schon nach wenigen Minuten einen schwärzlichen Rückstand und eine farblose Lösung<sup>1)</sup>. Der Rückstand ist ein Gemisch verschiedener Substanzen mit metallischem Quecksilber. Extrahirt man ihn wiederholt mit heisser 5-procentiger Natronlauge, dann mit kalter verdünnter Salpetersäure und schliesslich mit 10-procentiger Salzsäure, so bleibt ein weisses Pulver zurück, das beträchtliche Mengen des Chlorides  $C_2Hg_6Cl_6$ <sup>2)</sup> enthält; denn mit Natronlauge entsteht die explosive Substanz  $C_2Hg_6O_4H_2$ , während eine durch Salzsäure fällbare Verbindung in Lösung geht. Ausserdem giebt Cyankaliumlösung den leicht wieder zu erkennenden gelben Körper  $C_2Hg_4(CN)_2$ <sup>3)</sup>.

Die Abscheidung von metallischem Quecksilber beweist, dass bei der Einwirkung von Natronlauge ein Theil der Substanz auf Kosten der vorhandenen Merkurverbindung oxydirt wurde. Dies Oxydationsproduct ist nun in der alkalischen Lösung vorhanden und fällt daraus

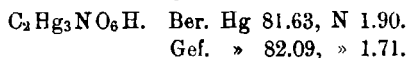
<sup>1)</sup> Das analoge Verhalten des Präparates von Poleck und Thümmel, diese Berichte **22**, 2863.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **31**, 1907.

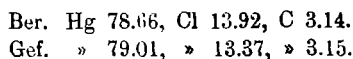
<sup>3)</sup> Diese Berichte **31**, 1908.

durch Kohlensäure, Salpetersäure oder in nicht zu grossem Ueberschuss zugesetzte Salzsäure in Form weisser, anfangs flockiger, bald dichter werdender Niederschläge heraus.

Das durch verdünnte Salpetersäure gefällte Nitrat ist weiss, in Wasser kaum löslich und zersetzt sich beim Erhitzen mit schwacher Verpuffung. Durch Salzsäure und auch durch das Gemisch von Cyankalium und Natronlauge lässt sich kein Aldehyd mehr nachweisen. Die Analyse stimmte ziemlich genau auf die Formel



Versetzt man die alkalische Lösung mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction, so fällt ein weisser, anfangs flockiger, bald aber pulvriger Niederschlag aus, der beim Erhitzen ein weisses Sublimat und leicht verglühende Kohle giebt. Aldehyd bekommt man auch aus dieser Verbindung nicht mehr. Die Analyse entsprach der Formel:  $\text{C}_2\text{Hg}_3\text{Cl}_3\text{O}_2\text{H}$ .

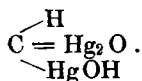


Das durch Kohlensäure gefällte Carbonat versprüht beim Erhitzen und giebt ebenfalls keine Aldehydreactionen mehr.

Es erscheint mir nun sehr wahrscheinlich, dass die beim Behandeln mit Natronlauge in Lösung gehende Substanz eine dreifach durch Quecksilber substituirte Essigsäure ist. Beim Ausfällen mit Säuren fallen dann die Salze nieder, z. B. das Chlorid  $\text{Cl}_3\text{Hg}_3 : \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Leider verlieren aber diese Körper leicht einen Theil ihres Kohlenstoffs als Kohlensäure und sind deshalb nur schwierig im reinen Zustande zu erhalten. Jedenfalls bedarf dieses Gebiet noch einer ausführlicheren Untersuchung.

Behandelt man die durch Säure gefällten Verbindungen wieder mit Natronlauge, so bleibt ein Theil als grauer Rückstand zurück. Dieser enthält, neben etwas metallischem Quecksilber, das explosive Oxymercarbid:  $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_4\text{H}_2$ . Wenn nun die oben beschriebenen, aus alkalischer Lösung gefällten Substanzen eine in der Methylgruppe substituirte Essigsäure enthalten, dann läge der Schluss nahe, dass die daraus entstehende explosive Base ein Methanderivat sei, nämlich



Die von mir aufgestellte Formel  $\begin{array}{c} \text{OHg}_2 \\ \diagup \\ \text{HOHg} \end{array} \text{C} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{Hg}_2\text{O} \\ \diagdown \\ \text{HgOH} \end{array}$  stellt aber ein vollkommen substituirtes Aethan dar<sup>1)</sup>. Der Nachweis dieses letzteren in dem durch Kochen mit Hydrazinhydrat freigemachten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 1905.

