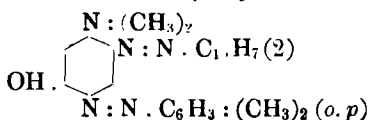


[*b. m*-Xylidin-azo]<sub>n. pr.</sub> 3.1-Oxydimethylanilin. NH<sub>2</sub>. OH.  
[azo-*n. 2*-Naphthylamin],



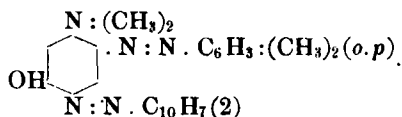
Man erhält die Verbindung aus Alkohol als ein rothes Krystallpulver, das sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter, in verdünnter mit grüner Farbe löst. Schmp. 175°. Löslich in heissem Alkohol, Ligroin, kaltem Aether, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>O. Ber. C 73.75, H 5.91, N 16.54.

Gef. » 73.69, » 5.99, » 16.62.

Stellungsisomer ist die Combination:

[*n. 2*-Naphthylamin-azo]<sub>n. pr.</sub> 3.1-Oxydimethylanilin. NH<sub>2</sub>. OH.  
[azo-*b. m*-Xylidin],



Sie krystallisirt aus Alkohol in dunkelgrünen Krystallblättchen vom Schmp. 171—172°, ist löslich in heissem Alkohol, Aether und Ligroin, kaltem Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff und in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe, die bei Wasserzusatz durch grün in roth übergeht.

C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>O. Ber. C 73.75, H 5.91, N 16.54.

Gef. » 73.79, » 6.12, » 16.55.

#### 468. K. A. Hofmann: Ueber die Einwirkung von Acetylen auf Mercurinitrat.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 3. November.)

In diesen Berichten habe ich kürzlich mitgetheilt<sup>1)</sup>, dass Acetaldehyd mit wässriger Mercurinitrat-Lösung einen weissen, krystallinischen Körper liefert von der Formel C<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>NO<sub>4</sub>H. Aus dem Verhalten gegen Salzsäure, gegen Cyankalium-Lösung und gegen Hydrazinhydrat geht hervor, dass diese Verbindung vom Aldehyd oder dem damit isomeren Vinylalkohol sich ableitet durch theilweisen Ersatz der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2212.

Wasserstoffatome gegen zweiwerthiges Quecksilber. Aus Acetylen und Mercurinitrat-Lösung erhielt ich dieselbe Verbindung, wodurch der längst bekannte <sup>1)</sup> Uebergang von Acetylen in Acetaldehyd abermals nachgewiesen war.

Einige Wochen nach meiner Publication erschien in der Zeitschrift für unorganische Chemie <sup>2)</sup> eine Abhandlung von Hugo Erdmann und Paul Köthner, in der eine Doppelverbindung von Mercurocarbid mit Mercuronitrat,  $\text{HgC} : \text{CHg} + \text{HgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , beschrieben wird, die aus heisser Mercurinitrat-Lösung und Acetylen dargestellt wurde.

Diese Reaction, so theilte kürzlich <sup>3)</sup> P. Köthner mit, habe er auf Veranlassung von H. Erdmann schon im Jahre 1895 aufgefunden und in einer akademischen Schrift <sup>4)</sup> niedergelegt; ferner habe er auf die engen Beziehungen hingewiesen, in welchen sein Präparat zum Vinylalkohol oder Acetaldehyd steht. Davon hatte ich keine Kenntniss, als ich meine Arbeit »Reaction von Mercurinitrat mit Acetaldehyd« veröffentlichte. Uebrigens halte ich diesen Anspruch auf Priorität für nicht berechtigt, denn die von mir hergestellte Verbindung  $\text{C}_2\text{Hg}_2\text{NO}_4\text{H}$  ist verschieden von dem Körper, der nach den Angaben von Erdmann und Köthner erhalten wird. Dieser enthält drei Atome Quecksilber auf zwei Atome Kohlenstoff und wird von den Entdeckern aufgefasst als eine Doppelverbindung von Mercurocarbid mit Mercuronitrat:  $\text{HgC} : \text{CHg} + \text{HgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

Ich bin darüber zu anderen Resultaten gekommen und werde im Folgenden zeigen, dass aus heisser Mercurinitrat-Lösung und Acetylen nach Erdmann's Verfahren eine Mercuri-Verbindung des Acetaldehyds oder Vinylalkohols entsteht, die nach dem Reinigen mit verdünnter Salpetersäure der Formel  $\text{C}_2\text{Hg}_3\text{NO}_5\text{H}$  entspricht. Hätte Hr. P. Köthner die Beziehungen seiner Substanz zum Aldehyd richtig erkannt, denn hätte er sie nicht als ein Acetylid formuliren dürfen, und er hätte wohl keine Parallele <sup>5)</sup> gezogen zu dem Silberacetylid,  $\text{C}_2\text{Ag}_3 + \text{AgNO}_3$ , aus dem mit Leichtigkeit Acetylen regenerirt werden kann.

Die von mir früher <sup>6)</sup> beschriebene Verbindung  $\text{C}_2\text{Hg}_2\text{NO}_4\text{H}$  enthält nur zwei Mercuriatome im Aldehydmolekül und stellt demnach einen niedrigeren Substitutionsgrad vor. Ich habe sie neuerdings

<sup>1)</sup> z. B. Plimpton und Travers, Journ. chem. soc. 27, 266 und Kutscherow, diese Berichte 14, 1540.

<sup>2)</sup> Band 18, 54.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 31, 2475.

<sup>4)</sup> Paul Köthner, »Ueber Rubidium; Anhang: Einige Beobachtungen über Acetylen«. Halle a. S. Frühjahr 1896.

<sup>5)</sup> Zeitschr. anorgan. Chem. 18, 54.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 31, 2213.

zwei Mal wieder hergestellt nach dem früher mitgetheilten (loc. cit.) Verfahren, also durch kurze Einwirkung (15—20 Minuten) von Acetylen auf Mercurinitratlösung bei gewöhnlicher Temperatur. Zur Reinigung wurde mit 6-procentiger Salpetersäure zweimal extrahirt. Nach 24-stündigem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure lieferten:

0.3612 g Sbst.: 0.3340 g HgS.

0.7321 g Sbst.: 0.6752 g HgS.

0.6884 g Sbst.: 0.6370 g HgS.

$C_2Hg_2NO_4H$ . Ber. Hg 79.52. Gef. Hg 79.72, 79.51, 79.77.

Meinen Angaben loc. cit. über das Verhalten habe ich nichts beizufügen.

H. Erdmann und P. Köthner fällten aus heisser, ungesäuerter Mercurinitratlösung einen fein krystallisirten Niederschlag, der nach ihrer Angabe die Zusammensetzung  $HgC:CHg + HgNO_3 + H_2O$  besitzt. Meine Analysen lieferten nahestehende Werthe:

0.4364 g Sbst.: 0.4350 g HgS.

0.3106 g Sbst.: 0.3130 g HgS.

0.3948 g Sbst.: 0.0501 g  $CO_2$ , 0.0198 g  $H_2O$ .

0.4482 g Sbst.: 8.0 ccm N (15°, 696 mm Bar.).

$C_2Hg_2NO_4H_2$ . Ber. Hg 85.23, N 1.99, C 3.40, H 0.28.

Gef. » 85.93, 86.87<sup>1)</sup>, » 1.92, » 3.46, » 0.56.

Das Plus in der Quecksilberbestimmung veranlasste mich, an der Richtigkeit der vorstehenden Formel zu zweifeln. Die Unhaltbarkeit derselben folgt aber aus dem qualitativen Verhalten. Schon Erdmann und Köthner fanden, dass beim Kochen mit verdünnten Säuren sofort Aldehyd frei wird und folgern daraus, dass das Wassermolekül ihrer Formel vielleicht nicht unwesentlich sei für die Construction der Verbindung. Trotzdem nennen sie ihre Substanz eine Doppelverbindung des Mercurocarbids mit Mercuronitrat und vergleichen sie mit dem von Kaiser hergestellten Silberacetylid:  $C_2Ag_2 + AgNO_3$ . Das Quecksilberacetylid von Travers und Plimpton<sup>2)</sup> giebt aber mit Salzsäure  $\frac{3}{5}$  seines Kohlenstoffs als Acetylen frei, während die Erdmann-Köthner'sche Verbindung mit Salzsäure kein mit leuchtender Flamme brennbares Gas liefert, sondern Aldehyd. Beim Erwärmen mit Cyankaliumlösung und etwas Natronlauge wird kein Acetylen frei, sondern Aldehydharz gebildet. Demnach kann kein Quecksilberacetylid vorliegen.

Die Annahme einer Mercuroverbindung wird sofort widerlegt durch das Verhalten gegen verdünnte Salzsäure, wobei fast alles Quecksilber in Lösung geht.

<sup>1)</sup> Die beiden Quecksilberbestimmungen wurden mit zwei Präparaten ähnlicher Darstellungsweise vorgenommen.

<sup>2)</sup> Journ. chem. soc. (1894) 65, 266.

0.1637 g wurden mit 7-procentiger, reiner, wässriger Salzsäure (140 ccm) von Zimmertemperatur 15 Minuten lang unter Umrühren digerirt. Auf dem Filter blieben 0.0044 g Calomel entsprechend 2.31 pCt. Quecksilber, während aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff 0.1592 g Quecksilbersulfid ausfielen, entsprechend 83.84 pCt. Quecksilber.

Der bei der Zersetzung mit verdünnter Salzsäure entstehende Calomel wird vielleicht erst durch die reducirende Wirkung des gleichzeitig gebildeten Aldehyds<sup>1)</sup> geliefert; jedenfalls ist seine Menge viel zu gering, als dass man in der Verbindung einwerthiges Quecksilber annehmen dürfte.

Cyankaliumlösung (aus dem reinen 99-procentigen Salz bereitet) löst zunächst bis auf eine Spur dunkler Trübung auf, nach dem Zusatz von Natronlauge fällt beim Erhitzen graues Quecksilber nieder. Die anfängliche Löslichkeit in Cyankalium spricht gegen eine Mercuroverbindung, da eine solche sofort Quecksilber abscheiden müsste.

Ammoniakwasser färbt nicht schwarz, wie man dies von einer Mercuroverbindung erwarten sollte.

Die einzige Beobachtung, die Erdmann und Köthner zur Begründung ihrer Mercurioformel anführen, ist das Verhalten gegen Natronlauge. Mit dieser erhält man beim Erwärmen dunkle Flocken, aber die Lösung giebt beim Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure massenhaft einen weissen Niederschlag: dieselbe Verbindung, die ich schon früher<sup>2)</sup> erwähnte und als Mercuriessigsäure nächstens ausführlich beschreiben werde. Da also hier ein Oxydationsproduct gebildet wird, so kann die Abscheidung dunkler Substanz: wohl viel metallisches Quecksilber, nicht für eine Mercuroverbindung sprechen.

Würde beim Einleiten von Acetylen in heisse Mercurinitratlösung ein Mercurioacetylid gebildet, wie dies Erdmann und Köthner behaupten, dann sollte Mercuronitratlösung verwendbar sein, was nicht der Fall ist.

Leitet man reines Acetylen in angesäuerte, heisse Mercuronitratlösung, so entsteht in den ersten 30 Secunden eine grau-weiße Trübung; nach 2 Minuten aber fällt ein dunkel schiefergrauer Niederschlag, während Mercurinitrat zuerst einen weissen Körper liefert, dem erst bei langem Einleiten des Gases sich eine graue Substanz beimischt. Diese rührt daher, weil stets freier Aldehyd auftritt, der einen Theil des Mercurinitrates in Mercuronitrat umwandelt, welches dann die dunkle Fällung veranlasst. Diese scheint im Wesentlichen ein Gemisch von metallischem Quecksilber mit der Mercuriverbindung des Aldehyds zu sein.

<sup>1)</sup> cfr. Diese Berichte 31, 2214.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 2217.

Die aus heisser, angesäuerter Mercurinitratlösung mit Acetylen gefällte Substanz ist also weder ein Acetylid, noch eine Mercuroverbindung, sondern ein durch drei Mercuriatome substituierter Aldehyd resp. Vinylalkohol. In reinerem Zustande als durch Fällern in der Hitze, erhielt ich diese Verbindung auf folgende Weise: 20 g gelbes Quecksilberoxyd wurden in 70 ccm 30-procentiger Salpetersäure und 500 ccm Wasser gelöst, filtrirt und bei 18° mit einem mässig raschen Acetylenstrom 2 Stunden lang behandelt. (Bei kürzerer Einwirkung ist meist viel von dem zwei Quecksilberatome enthaltenden, von mir früher beschriebenen Körper beigemengt.) Der Niederschlag ist graustichig weiss, feinpulvrig und deswegen für die nachfolgende Behandlung mit verdünnter Salpetersäure besser geeignet, als der in der Hitze gefällte krystallisirte Körper.

Nach dem Filtriren übergiesst man mit 150 ccm 8-procentiger Salpetersäure bei Zimmertemperatur, lässt 6 Stunden stehen und wiederholt dieses Verfahren noch zweimal; dann wird filtrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen und 24 Stunden lang im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet:

0.3500 g Sbst.: 0.3410 g HgS.

0.4944 g Sbst.: 0.4762 g HgS.

0.4313 g Sbst.: 0.0574 g CO<sub>2</sub> und 0.022 g H<sub>2</sub>O.

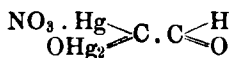
C<sub>2</sub>Hg<sub>3</sub>NO<sub>5</sub>H. Ber. Hg 83.48, C 3.31, H 0.14.

Gef. » 83.99, 83.03, » 3.62, » 0.57.

Dieses Präparat verhält sich gegen Salzsäure, Cyankaliumlösung, Eisenvitriol-Schwefelsäure, Natronlauge und auch beim trocknen Erhitzen (Verpuffen mit gelblichen Dämpfen) genau so, wie der nach der Vorschrift von Erdmann und Köthner dargestellte Körper, enthält aber ca. 2 pCt. Quecksilber weniger. Durch die Behandlung mit der verdünnten Salpetersäure ist etwas Metall entzogen worden, denn die nicht extrahirte Fällung enthielt 86.54 pCt. Quecksilber:

0.8666 g Sbst.: 0.8700 g HgS.

Die gereinigte Verbindung ist ein dreifach substituierter Aldehyd, dem wahrscheinlich die Constitutionsformel:



zukommt. Diese werde ich demnächst specieller begründen, während ich mich einstweilen mit dem Nachweis begnüge, dass ein dreifach durch Mercuriatome substituierter Aldehyd vorliegt.