

208. Julius Sand: Zur Constitution der Verbindungen von Aethylen und Allylkohol mit Mercurisalzen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 8. Mai 1901.)

Wie K. A. Hofmann und Sand vor einiger Zeit mitgetheilt haben¹⁾, vermögen ungesättigte organische Substanzen Quecksilbersalze zu addiren, unter Bildung von Körpern, die Quecksilber direct an Kohlenstoff gebunden enthalten.

Aus den Olefinen wurden so quecksilbersubstituirte Alkohole und Aether, aus Allylkohol ein Quecksilberpropylenglykol und höher molekulare Salze der Formel $C_6H_{10}O_2Hg_2R_2$ gewonnen, die, wie hier beschrieben werden soll, als Derivate eines cyclischen Aethers erkannt wurden. Alle diese Additionsproducte regeneriren mit Salzsäure mehr oder weniger leicht das ungesättigte Ausgangsmaterial. Die Quecksilber-Kohlenstoff-Bindung lässt sich aber auch mittelst Jod sprengen, wobei ein Atom Jod an Stelle des Quecksilbers in das sonst intact bleibende Molekül tritt. Durch die bei diesen Versuchen isolirten, gesättigten und sauerstoffhaltigen Jodkohlenstoffverbindungen konnten unsere früheren Constitutionsformeln neuerdings bestätigt und namentlich sicher nachgewiesen werden, dass aus Aethylen ebenso wie aus Allylkohol mit Mercurisalzen je zwei Salzreihen von verschiedener Molekulargrösse dargestellt werden können.

Nach unserer Vorschrift²⁾ kann man aus Mercurinitrat und Aethylen leicht grosse Mengen von Halogenquecksilbersalzen gewinnen, die aus organischen Lösungsmitteln prächtig krystallisiren. Wir fassten sie als Quecksilberäthanolalze auf und gaben ihnen die Formel $HO.CH_2.CH_2.HgR$. Das hierher gehörige jodwasserstoffsäure Salz lieferte mir in der That beim Erhitzen mit der berechneten Menge Jod glatt Jodquecksilber und Glykoljodhydrin.

Um die Vertreter der anderen Salzreihe zu gewinnen, geht man am besten von dem Niederschlage aus, den Aethylen beim Einleiten in Mercurisulfatlösung erzeugt³⁾. Die alkalische Lösung dieser Fällung, mit Halogenalkali versetzt und dann mit Kohlensäure gesättigt, lieferte Halogenquecksilbersalze von hohem Schmelzpunkt, die sich als nahezu unlöslich in organischen Solventien erwiesen. Wir erblickten in diesen Körpern Salze des symmetrisch diquecksilbersubstituirten Aethyläthers von der Formel $RHg.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.HgR$.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1340—1353, 2692—2700 [1900].

²⁾ Diese Berichte 33, 1344 [1900].

³⁾ Diese Berichte 33, 1351, 2693 [1900].

Das jodwasserstoffsäure Salz dieser Gruppe wurde ebenfalls mittels Jod entquecksilbert und eine flüssige Jodverbindung von der Analysenformel $C_4H_8OJ_2$ isolirt. Dieses Jodid — wahrscheinlich symmetrischer Dijodäthyläther — ist zum Unterschiede von Glykoljodhydrin in Wasser kaum löslich, besitzt sehr hohen Siedepunkt und enthält zwei Atome Jod im Molekül, wie durch directe Molekulargewichtsbestimmung und durch Darstellung zweier verschiedener Chinoliniumsalze nachgewiesen werden konnte.

Durch diese Versuche ist die von uns angenommene Structur der Quecksilberäthanolalze bewiesen und die Molekulargrösse der Quecksilberäthersalze festgestellt. Ueber die Verbindung $C_4H_8OJ_2$ fand ich in der Litteratur keine Angaben, aus ihrer Synthese folgt für sie ziemlich sicher die Formel $J \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot J$.

Beim Studium der Einwirkung von Allylkohol auf Mercurisalze konnten zunächst nur schwer lösliche, sehr beständige Verbindungen von der empirischen Zusammensetzung C_3H_5OHgR hergestellt werden. Nachdem aber auch auf diesem Gebiete die Auffindung der den Quecksilberäthanolalzen entsprechenden, leicht löslichen und leicht zersetzlichen Quecksilberpropylenglykole¹⁾ geglückt war, musste für die schwer löslichen Quecksilberallylkoholalze die Doppelformel $C_6H_{10}O_2Hg_2R_2$ und eine complicirtere Structur als wie wir sie ursprünglich in dem Schema $RHg \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot OH$ angenommen hatten, experimentell nachzuweisen sein²⁾.

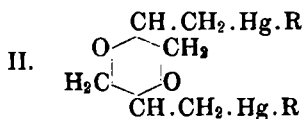
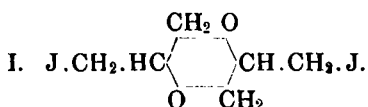
Durch alternirende Behandlung einer Mercurinitratlösung mit Kalilauge und Allylkohol erhält man ausserordentlich rasch eine alkalische Lösung, aus der das in Alkohol und Aceton leicht lösliche Quecksilberpropylenglykoljodid, $JHg \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$, isolirt wurde¹⁾. Durch Darstellung eines Dibenzoylestere wurden zwei Hydroxyle im Molekül nachgewiesen, dessen Grösse direct bestimmt wurde.

Das Quecksilberallylkoholjodid der analytischen Zusammensetzung C_3H_5OHgJ gab mit Jod ein in langen Nadeln krystallisirendes Jodid mit der Analysenformel C_3H_5OJ . Die Gefrierpunktniedrigung der Benzollösung ergab aber das Molekulargewicht entsprechend der Doppelformel $C_6H_{10}O_2J_2$. Dadurch gelang es, das Jodid mit dem von Stoeck³⁾ beschriebenen, als Nebenproduct gewonnenen, sogenannten Diepikjodhydrin zu identificiren. Dieser Autor giebt dem Diepikjodhydrin die Structurformel I, die auch durch die

¹⁾ Diese Berichte 33, 2698 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 33, 2700 [1900].

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 55, 88 [1897].

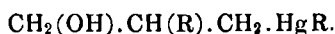
hier gegebene Synthese aus Allylalkohol einen neuen Stützpunkt gewinnt.



Danach haben unsere schwer löslichen »Quecksilberallylalkohol-salze« sehr wahrscheinlich die Constitution II und sind somit Derivate des Dipropylenoxydes.

Der Bildungsvorgang ist vielleicht folgender:

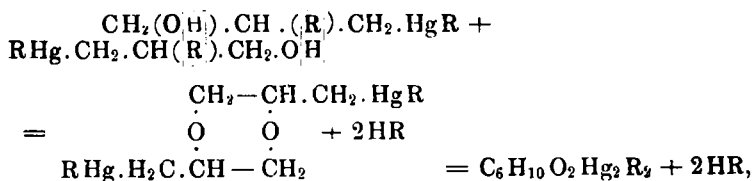
Ein elektrolytisch dissociirtes Mercurisalz-Molekül lagert sich an die olefinische Doppelbindung an und es entsteht intermediär der Ester



Bei der Verseifung dieses Esters entstehen die leicht löslichen, leicht zersetzlichen Quecksilberpropylenglykolsalze:



Oder zwei Moleküle des intermediären Esters condensiren sich bei Ueberschuss an freier Säure mit einander unter Bildung eines Sauerstoffkohlenstoffsechsrings:



und es entstehen die schwer löslichen, sehr beständigen Quecksilberallyloxydsalze.

Ganz analog hatten wir die Entstehung der Quecksilberäthanol- und Quecksilberäthyläther-Salze aus Aethylen formulirt, indem wir das intermediäre Auftreten des Esters $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HgR}$ annahmen.

Die Salze des quecksilbersubstituirten Aethylalkoholes und Propylenglykoles werden durch Salzsäure weit leichter zerstört als die hydroxylfreien Quecksilberäthylätherverbindungen und die vom Allylalkohol abgeleiteten Salze des Quecksilberdipropylenoxydes.

Nach unserer früheren Annahme beruht die Zersetzung dieser Körper mittelst Salzsäure auf der Rückbildung der Ester $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HgR}$, bezw. $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{Cl}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HgR}$, die dann spontan in Quecksilber-salze und Aethylen bezw. Allylalkohol zerfallen. Diese Salzsäureester bilden sich jedenfalls am leichtesten aus den hydroxylhaltigen Quecksilberäthanol- und Quecksilberpropylenglykol-Salzen, daher werden die beiden letzteren Salzklassen von Salzsäure sehr leicht zerstört.

Als aber Quecksilberäthanoljodid und Quecksilberpropylenglykoldjodid in alkalischer Lösung an den Hydroxylen benzoylirt wurden, entstanden die schwer verseifbaren Benzopate, $J. Hg. CH_2. CH_2. O. CO. C_6 H_5$, bzw. $J. Hg. CH_2. CH(O. CO. C_6 H_5). CH_2. CH_2. O. CO. C_6 H_5$, welche beide gegen rauchende Salzsäure ziemlich beständig waren.

Aus Quecksilberäthyläther- und Quecksilberdipropylenoxyd-Salzen und Salzsäure können die zum völligen Zerfall führenden Salzsäureester nur durch Spaltung eines Säurestoffäthers, resp. durch Sprengung eines sehr beständigen Sechsrings entstehen, und daher rührt vielleicht die grosse Säurefestigkeit besonders der Quecksilberdipropylenoxyd-(Quecksilberallylalkohol)-Salze.

Quecksilberäthanolosalze.

Die durch alternirende Behandlung von Mercurinitratlösung mit Kalilauge und Aethylen erhaltene alkalische Quecksilberlösung¹⁾ wurde mit der berechneten Menge Jodkalium versetzt, mit Kohlensäure gesättigt, das ausfallende weisse Jodid getrocknet und zweimal aus Methylalkohol umkrystallisirt.

0.4095 g Sbst (mit CaO gegläht): 0.2205 g Hg²⁾.

$C_2 H_5 OHgJ$. Ber. Hg 53.76. Gef. Hg 53.85.

Von diesem Jodid wurden 21.42 g mit 14.97 g Jod (1 Hg auf 2 Jod), letzteres gelöst in 150 ccm Wasser mittelst 27 g Jodkalium, am Rückflusskühler gekocht. Nach fünf Minuten ist die Farbe des Jods verschwunden, und eine Probe der klaren Lösung giebt beim Ansäuern keine Aethylenentwicklung. Man äthert nun dreimal aus, entfärbt die ätherischen Lösungen mit einigen Tropfen Kalilauge, trocknet mit Natriumsulfat und destillirt den Aether ab. Es hinterbleiben 5.86 g einer schwach gefärbten Flüssigkeit: Glykoljodhydrin. Ausbeute 60 pCt. der Theorie.

Zu demselben Resultate gelangt man, wenn man die Umsetzung in alkoholischer Lösung vornimmt. Aus der kochenden Lösung scheiden sich zunächst lange, gelbe Nadeln in grossen Mengen ab, die beim Abkühlen oder Reiben mit einem Glasstab in rothes Jodquecksilber übergehen. Die kalte, alkoholische Lösung wird abgegossen, der Alkohol verjagt und der Rückstand in wässriger Jodkaliumlösung aufgenommen. Aus letzterer gewinnt man dann wie oben das Glykoljodhydrin.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1314 [1900].

²⁾ Die Quecksilberbestimmung bei jodhaltigen Substanzen gelingt nur durch Erhitzen mit Kalk und Wägung des abdestillirenden Metalls. Löst man die Substanz in Salzsäure (Chlornatrium-Zusatz) und behandelt in der Hitze mit Bromwasser und dann mit $H_2 S$, so sind die erhaltenen schwarzen Niederschläge jodhaltig, und die Quecksilberzahl wird um 2–3 pCt. zu hoch gefunden. Vergl. diese Berichte 33, 1355, 1361; dann 1347, 1353, 2699 [1900].

Die so erhaltene, fast schon reine Jodverbindung wurde unter vermindertem Drucke destillirt, wobei fast alles unter 16 mm Druck bei 78° überging. Henry¹⁾ giebt den Siedepunkt des Glykoljodhydrins unter 25 mm Druck zu 85° an.

Das Destillat enthält noch ein wenig freies Jod. Zur Analyse wurde das destillirte Hydrin mit trockenem, frisch reducirtem Kupferdraht auf 90° erhitzt und die farblose Flüssigkeit filtrirt.

0.2827 g Sbst.: 0.388 g AgJ. — 0.2082 g Sbst.: 0.1113 g CO₂, 0.0593 g H₂O.

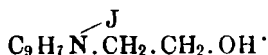
C₃H₅OJ. Ber. C 14.28, H 2.91, J 73.80.

Gef. » 14.58, » 3.16, » 74.17.

Um das Jodid noch näher zu charakterisiren, wurde das Chinolinadditionsproduct hergestellt.

Aequivalente Mengen von Hydrin und Chinolin wurden in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt. Dann wurde das dunkel gefärbte Reactionsproduct in Aether eingegossen. Das ausgefallene dicke Oel wurde in absolutem Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung mit demselben Volumen Aether überschichtet. Plötzlich schießt das gewünschte Chinoliniumsalz in rein gelben, centriscb vereinigten Nadelchen an. Schmp. 157° (ohne Zersetzung) constant bei fractionirter Fällung der alkoholischen Lösung mit Aether oder beim Umkrystallisiren aus Alkohol.

Die Analyse bestätigte die erwartete Formel:



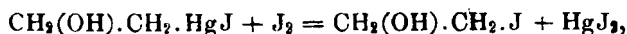
0.3128 g Sbst.: 0.245 g AgJ (Carius). — 0.1382 g Sbst.: 0.2205 g CO₂, 0.0543 g H₂O.

C₁₁H₁₂ONJ. Ber. C 43.85, H 3.98, J 42.19.

Gef. » 43.52, » 4.36, » 42.33

Beim Schütteln mit frisch gefälltem Chlorsilber entsteht das in langen, farblosen, zerfliesslichen Nadeln krystallisirende Chlorid vom Schmp. 122°.

Durch Einwirkung von Jod auf Quecksilberathanoljodid entsteht somit nach der Gleichung,



glatt Glykoljodhydrin und Jodquecksilber. Letzteres wird durch Jodkalium als Doppelsalz in Lösung gehalten, sodass beim nachfolgenden Ausäthern kein Jodquecksilber in den Aether geht. Da das Ausgangsmaterial sich schnell in beliebigen Mengen gewinnen lässt, so ist die hier beschriebene Darstellungsmethode des Jodalkohols mindestens ebenso bequem wie die sonst übliche Bereitung vom Aethylen

¹⁾ Henry, diese Berichte 24, Ref. 75 [1891].

aus, über die Zwischenproducte Aethylenbromid, Glykol und Glykolchlorhydrin.

Quecksilberäthanoljodid entwickelt mit verdünnter Salzsäure unter Aufbrausen Aethylen; ein Beweis dafür, dass hierbei zunächst ein Salzsäureester entsteht, kann im Verhalten des Quecksilberäthylbenzoates erblickt werden.

10 g reines Quecksilberäthanoljodid wurden in 10 g einer 10-procentigen Kalilauge gelöst und die Lösung mit 10 g Benzoylchlorid durchgeschüttelt. Die ausfallende weisse Substanz wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet, in Alkohol gelöst, daraus wieder mit Wasser abgeschieden unter Zusatz von Jodkaliumlösung und aus Alkohol zweimal umkrystallisirt. Schmp. 118°.

Schöne silberglänzende Blättchen. Nach der Analyse reines $\text{CH}_2(\text{HgJ})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

0.19525 g Sbst.: 0.1646 g CO_2 , 0.0355 g H_2O . — 0.2761 g Sbst. (mit Kalk geglüht): 0.1173 g Hg.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{HgJ}$. Ber. C 22.69, H 1.89, Hg 42.02.

Gef. » 22.99, » 2.02, » 42.50.

Das Benzoat ist leicht löslich in organischen Solventien, unlöslich in Wasser und Alkalilauge. Es entwickelt mit rauchender Salzsäure von gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam Aethylen.

Bemerkenswerth ist noch, wie fest das Jod an das Quecksilberatom gebunden ist. In der alkalischen Lösung des Aethanolsalzes befindet sich unverändert der Complex $\text{>C}\cdot\text{Hg}\cdot\text{J}$.

Versuche, das Quecksilberäthylacetat zu bereiten, misslangen; statt des Esters konnte nur eine Verbindung isolirt werden, welche die Zusammensetzung einer Monoquecksilberessigsäure hat.

2 g Quecksilberäthanolbromid, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{HgBr}$, wurden mit wenig Essigsäureanhydrid kurz aufgekocht. Die Substanz geht glatt in Lösung; beim Abkühlen scheiden sich 0.2 g eines feinkrystallinischen Pulvers ab. Es wurde mit heissem Alkohol und Aether oftmals gewaschen und im Vacuum getrocknet. Der Körper ist fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln und Wasser (Unterschied vom Ausgangsmaterial), leicht löslich in Kalilauge und starker Salzsäure. Er schmilzt nicht scharf bei 117—118° (Unterschied von Quecksilberäthylätherbromid).

0.432 g Sbst.: 0.109 g CO_2 , 0.0345 g H_2O . — 0.2021 g Sbst.: 0.1374 g HgS.

$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{HgBr}$. Ber. C 7.08, H 0.88, Hg 59.00.

Gef. » 6.88, » 0.89, » 58.87.

Aus dem hypothetischen Bromquecksilberäthylacetat kann die Substanz entstehen nach der Gleichung:



Quecksilberäthyläthersalze.

Aetbylen erzeugt beim Einleiten in Mercurisulfatlösung eine weisse Fällung, die man bei richtiger Concentration der Sulfatlösung in kurzer Zeit sehr reichlich erhält. Man löst das abgesaugte Sulfat, ohne es vorher auszuwaschen, in Kalilauge, filtrirt und versetzt die alkalische Lösung mit Jodkalium. Das Quecksilberätherjodid fällt sofort heraus, und wird aus kochender, 20-procentiger Kalilauge umkrystallisirt¹⁾. Das so bereitete Salz hat die Zusammensetzung: $\text{C}_4\text{H}_5\text{OHg}_2\text{J}_2$.

Es wurden 24.315 g Quecksilberätherjodid mit 17.01 g Jod und 36 g Jodkalium unter Wasser am Rückflusskühler gekocht. Das in Wasser unlösliche Quecksilbersalz löst sich allmählich auf; nach fünf Minuten langem Kochen ist die Reaction beendet, und am Boden des Kolbens hat sich ein schweres Oel abgeschieden. Man lässt erkalten, wäscht das Oel im Scheidetrichter mit Jodkaliumlösung und trocknet es in ätherischer Lösung über Natriumsulfat. Eine kleine Menge lässt sich noch aus der Jodquecksilberjodkaliumlösung durch Ausäthern gewinnen. Es wurden 9.66 g eines dunklen Oeles erhalten: sehr wahrscheinlich symmetrischer Dijodäther. Ausbeute 90 pCt. der Theorie.

Das Oel zersetzt sich auch beim Erhitzen im Vacuum. Es geht bei 160° und 7 mm Druck noch nicht über. Zur Analyse wurde das Jodid mit blankem, trockenem Kupferdraht auf 100° erhitzt und so vollständig farblos gewonnen, dann filtrirt. Das Jodid besitzt schwachen, süsslichen Geruch.

0.2105 g Sbst.: 0.3085 g AgJ (Carius). — 0.2243 g Sbst.: 0.1213 g CO_2 , 0.0527 g H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_5\text{OJ}_2$. Ber. C 15.06, H 2.45, J 77.91.

Gef. „ 14.76, „ 2.61, „ 77.92.

Das Molekulargewicht wurde in Benzollösung nach der kryoskopischen Methode bestimmt.

0.2942 g Sbst. in 22.40 g Benzol. Gefrierpunktserniedrigung 0.203°.

Ber. M 326. Gef. M 322.

Auch auf chemischem Wege lässt sich die Anwesenheit von zwei Atomen Jod im Molekül durch das Verhalten gegen Chinolin nachweisen.

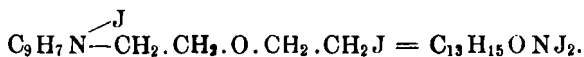
Der Dijodäther reagirt mit Chinolin weit träger als das Glykoldijodhydrin. 1.48 g wurden mit 0.58 g Chinolin im zugeschmolzenen

¹⁾ Diese Berichte 33, 1352 [1900].

Rohr mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Das rothgelbe Krystallgemisch wird mit kaltem Alkohol ausgelaugt, wobei fast nur das Monochinoliniumsalz, $C_9H_7N(J).C_4H_8OJ$, in Lösung geht. Es wird mit Aether in gelben Nadelchen vom constanten Schmelzpunkt 176° gefällt.

Die zurückbleibende rothe Krystallmasse wird noch öfter mit warmem Alkohol ausgewaschen und schliesslich aus kochend heissem Alkohol, in welchem das Salz noch ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt. Man erhält so das Salz $C_9H_7N(J).C_4H_8O(J).NC_9H_7$ in schönen, glänzenden, rubinrothen Prismen. Die alkoholisch-ätherischen Mutterlaugen werden eingeeengt und neuerdings mit Chinolin behandelt, wobei man neue Mengen beider Salze erhält.

Monochinolinidijodäther, Schmp. 176° (ohne Zers.).

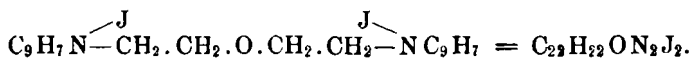


0.1697 g Sbst.: 0.1761 g AgJ. — 0.1929 g Sbst.: 0.2438 g CO₂, 0.0589 g H₂O.

$C_{13}H_{15}ONJ_2$. Ber. C 34.29, H 3.30, J 55.83.

Gef. » 34.47, » 3.39, » 56.08.

Dichinolinidijodäther, Schmp. 254° (Zersetzung).



0.223 g Sbst.: 0.1801 g AgJ (Carius).

$C_{22}H_{22}ON_2J_2$. Ber. J 43.50. Gef. J 43.72.

Durch diese Untersuchung ist der Beweis erbracht, dass durch Einwirkung von Aethylen auf Mercurisalze zweierlei Stoffe entstehen, die sich zwar in den analytischen Daten wenig unterscheiden, um so mehr aber im qualitativen Verhalten. Dass diese Unterschiede auf grossen Differenzen in den Molekülgrössen dieser Substanzen beruhen, wurde schon früher angenommen und jetzt experimentell bestätigt.

Quecksilberpropylenglykolsalze.

Das Quecksilberpropylenglykoldiodid stellt man leicht in grossen Mengen aus Mercurinitrat und Allylalkohol nach unserer Vorschrift her.

Das Jodid wird zunächst als Oel ausgefällt und ist schwer zur Krystallisation zu bringen. Das ausgewaschene Oel wurde in Eiswasser emulsionirt, die abgessene milchige Flüssigkeit mit einigen Impfkristallen geschüttelt und dann sich selbst überlassen. So erhält man das Jodid in schneeweissen Kryställchen, die man am besten aus Benzol umkrystallisirt.

Unsere frühere Formel $CH_2(OH).CH(OH).CH_2.HgJ$ wurde durch Molekulargewichtsbestimmung bestätigt.

0.5502 g Subst., gelöst in 54 g Aceton, gaben eine Siedepunkterhöhung von 0.0450.

$C_3H_7O_2HgJ$. Ber. M 402. Gef. M 378.

Während das Quecksilberpropylenglykolid¹⁾ schon durch Essigsäure in Quecksilbersalz und Allylalkohol zerlegt wird, ist die Dibenzoylverbindung dieses Glykols gegen rauchende Salzsäure beständig.

Es wurden 7 g $C_3H_7O_2HgJ$ in 130 g einer 10-procentigen Kalilauge gelöst und mit 10 g Benzoylchlorid geschüttelt. Das Dibenzooat scheidet sich anfangs als weisser, fester Körper, dann als gelbe, klebrige Masse ab. Sie wird abfiltrirt und gewaschen, scheidet sich aber beim Umlösen aus organischen Solventien stets nur als Oel ab. Beim Eingiessen der alkoholischen Lösung der Benzoylverbindung in wässrige Jodkaliumlösung erhält man eine Emulsion, aus der sich nur sehr langsam eine kleine Menge fester Substanz abscheidet. Schmp. 100°.

Nach der Analyse: $CH_2(O.CO.C_6H_5).CH(O.CO.C_6H_5).CH_2.HgJ$.

0.1473 g Subst.: 0.1818 g CO_2 , 0.040 g H_2O .

$C_{17}H_{15}O_4HgJ$. Ber. C 33.44, H 2.5.

Gef. » 33.66, » 3.0.

Quecksilberdipropylenoxyd-Salze (Quecksilberallylalkohol-Salze).

Das Ausgangsmaterial²⁾ gewinnt man durch Lösen des Niederschlages von Allylalkohol in Mercurinitratlösung mittelst Kalilauge, Fällen der alkalischen Flüssigkeit mit Jodkalium und Umkrystallisiren des Jodids aus 20-procentiger Kalilauge³⁾. Die Analyse entspricht der Formel C_3H_5OHgJ . Wie hier nachgewiesen werden wird, entspricht die Molekulargrösse der Formel $C_6H_{10}O_2Hg_2J_2$.

Das Jodid reagirt sehr langsam beim Kochen mit wässriger Jodjodkaliumlösung. Es wurden daher 6.44 g der Quecksilberverbindung mit 4.26 g Jod und 10 ccm Benzol im Rohr auf 140° erhitzt. Es bilden sich neben Jodquecksilber grosse farblose Krystalle. Die festen Producte werden abgesaugt, mit wässriger Jodkaliumlösung verrieben, die ungelösten Krystalle abfiltrirt und aus Sprit umkrystallisirt. Man erhält lange, glänzende Prismen, aus Chloroform sechseckige Täfelchen. Constanter Schmp. 160° (ohne Zers.).

¹⁾ Mit Jod entsteht schon bei 40° ein flüssiges Jodhydrin.

²⁾ Diese Berichte 33, 1361 [1900].

³⁾ Das Jodid löst sich auch reichlich in kochendem Benzylchlorid und scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung unverändert wieder aus. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich.

0.261 g Subst.: 0.3325 g AgJ (Carius). — 0.24125 g Subst.: 0.1706 g CO₂, 0.062 g H₂O.

C₈H₁₀O₂J₂. Ber. C 19.57, H 2.72, J 69.02.

Gef. » 19.29, » 2.85, » 68.90.

Die angegebene Molekülgrösse wurde durch die kryoskopische Methode ermittelt.

0.2255 g Subst. in 26.58 g Benzol. Depression 0.11⁰.

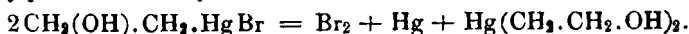
C₆H₁₀O₂J₂. Ber. M 368. Gef. M 385.

Das Jodid stimmt in Bezug auf Zusammensetzung, Molekulargewicht, Schmelzpunkt und Krystallform völlig überein mit dem Stoehr'schen Diepikodhydrin¹⁾.

Die Quecksilberallylalkoholsalze enthalten somit den Kohlenstoffsauerstoffsechsering $\text{—HC} \begin{smallmatrix} \text{O—CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{—O} \end{smallmatrix} \text{>CH—}$, dessen Seitenketten die Gruppe HgJ direct am Kohlenstoff tragen. Die Säurebeständigkeit dieser Körper beruht auf der grossen Festigkeit des Ringes.

Nicht zum gewünschten Ziele haben die Versuche geführt, die angestellt wurden, um durch Einwirkung von Jodalkylen auf Substanzen mit der Gruppierung C.HgJ Kohlenstoffverkettungen zu bewirken. So reagirt Quecksilberäthanoljodid mit Jodmethyl wohl unter Bildung von Jodquecksilber; es entsteht aber nicht Propylalkohol, sondern Aethylen und Methylalkohol. Vielleicht lassen sich die gewünschten Synthesen bei Anwendung von tertiären Jodalkylen verwirklichen.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass Quecksilberäthanolbromid in alkalischer Lösung mit alkalischer Zinnchlorürlösung ziemlich genau die Hälfte des vorhandenen Quecksilbers in metallischer Form abscheidet. Dabei bildet sich eine sehr giftige, flüchtige Quecksilberverbindung von intensivem Geruche, erinnernd an Carbylamin. Auf diesem Wege hat bekanntlich Dimroth²⁾ die Salze C₆H₅.Hg.R in Quecksilberdiphenyl übergeführt. Dadurch ist es wahrscheinlich gemacht, dass der carbylaminähnliche Geruch vom Dioxyquecksilberdiäthyl herrührt:



¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 55, 88 [1897].

²⁾ Habilitationsschrift, Tübingen 1900.