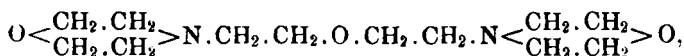
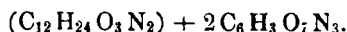


Der Analyse zu Folge, liegt dem Pikrat das durch Einwirkung von zwei Molekülen Ammoniak auf drei Moleküle Dijodäther entstehende, alkylirte Morphin,



zu Grunde. Das pikrinsäure Salz dieser Base hat die Zusammensetzung

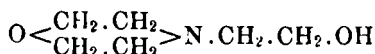


0.160 g Subst.: 0.2374 g CO_2 , 0.0655 g H_2O . — 0.0943 g Subst.: 13.8 ccm N (18°, 715 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_{17}\text{N}_5$. Ber. C 41.02, H 4.27, N 15.95.

Gef. » 40.46, » 4.55, » 15.80.

Andererseits wäre es bei dem niedrigen Schmelzpunkt des Pikrates nicht unmöglich, es als das Salz der Base



aufzufassen.

Die Analysenzahlen stimmen ebenso gut auf das Pikrat dieser Base, bei deren Bildung man Hydrolyse eines Moleküls Dijodäther annehmen müsste.

446. Julius Sand: Cyclische Quecksilberkohlenstoffverbindungen.

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

(Eingegangen am 10. August 1901.)

Quecksilberoxydsalze liefern mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie Aethylen, Propylen, und mit ungesättigten Alkoholen, wie Allylalkohol, je zwei Reihen von Verbindungen. Die einen enthalten alkoholische Hydroxylgruppen (Aethanol-, Propanol-, Butanol-Quecksilbersalze, Quecksilberpropylenglykole), die anderen aber leiten sich von einfachen oder complicirten Aethern ab (Quecksilberäthyläther und Quecksilberdipropylenoxyd-Salze)¹⁾.

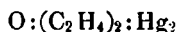
Nun wurde bei Versuchen, aus diesen verschiedenen Substanzen durch Reductionsmittel Verbindungen des einwerthigen Quecksilbers zu erhalten, gefunden, dass die niedrig molekularen, aus Aethylen und Allylalkohol darstellbaren, hydroxylhaltigen Quecksilberäthanol- und Quecksilberpropylenglykol-Salze sich gegen alkalische Zinnchlorür-

¹⁾ K. A. Hofmann u. J. Sand, diese Berichte 33, 1340—1363, 2692—2700 [1900]; diese Berichte 34, 1385 [1901].

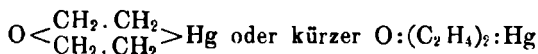
lösung¹⁾ ganz anders verhalten, als die höher molekularen, quecksilbersubstituirten Aether.

Es hat sich ergeben, dass die Aetherderivate durch das Dimroth'sche Reductionsmittel zunächst in gefärbte Mercuroverbindungen übergeführt werden.

Behandelt man eine alkalische Lösung von Aetherquecksilberbromid, $\text{Br.Hg.C}_2\text{H}_4.\text{O.C}_2\text{H}_4.\text{Hg.Br}$, mit alkalischer Stannitlösung, so werden die zwei Bromatome losgelöst, und es fällt die blauschwarze Mercuroverbindung



aus. Erhitzt man nun diese Mercurosubstanz $\text{C}_4\text{H}_8\text{OHg}_2$ mit absolutem Aether oder Benzol auf 140° , so tritt Zerfall ein in metallisches Quecksilber und in eine prachtvoll krystallisirende, farblose, in organischen Solventien lösliche Mercuriverbindung, der man nach Entstehung und Analyse nur die morpholinartige, ringförmige Structur



zuschreiben kann.

Die Substanz enthält das Quecksilber in sehr fester Bindung, denn sie bleibt beim Kochen mit Jodkaliumlösung, Kalilauge und sogar wässrigem Cyankalium völlig unverändert und wird nur von rauchender Salzsäure — die alle sauerstoffhaltigen, organischen Quecksilberverbindungen zerstört — unter Aethylenentwicklung rückstandlos gelöst.

In Analogie mit dem ringförmigen Diäthylenoxyd könnte man für die Substanz $\text{C}_4\text{H}_8\text{OHg}$ den Namen »Quecksilberdiäthylenoxyd« wählen.

Eine benzolische oder alkoholische Lösung des Quecksilberdiäthylenoxydes reagirt vollkommen neutral gegen Pflanzenfarbstoffe. Trotzdem giebt eine solche Lösung complicirt zusammengesetzte Fällungen beim Vermischen mit ätherischen Lösungen von Quecksilberchlorid und Pikrinsäure.

Ganz ähnlich gestaltet sich die Einwirkung von alkalischer Zinnchlorürlösung auf die von einem cyclischen Aether sich ableitenden Quecksilberdipropylenoxydsalze.

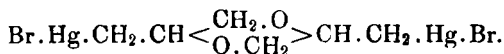
Beim Vermischen einer alkalischen Lösung von Quecksilberdipropylenoxydbromid, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Hg}_2\text{Br}_2$, mit dem Reductionsmittel erfolgt Ausscheidung eines leuchtend zinnoberrothen Körpers, der sehr lichtempfindlichen Mercuroverbindung $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Hg}_2$.

¹⁾ cf. Dimroth, Habilitationsschrift, Tübingen [1900] und diese Berichte 34, 1394 [1901].

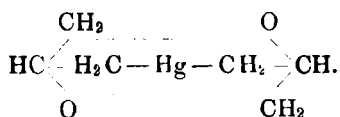
Sie wurde ca. 10 Stunden lang der Einwirkung des directen Sonnenlichtes ausgesetzt. Die belichtete, hellgrau gefärbte Substanz lässt unter dem Mikroskop ausgeschiedene Quecksilbertröpfchen erkennen und giebt dann an trocknes Benzol eine weisse, krystallisirte Mercuriverbindung ab, deren Analyse die erwartete Formel $C_6H_{10}O_2Hg$ bestätigte.

Die Entstehung dieser benzollöslichen Substanz lässt sich — unter Vorbehalt — durch das folgende Schema ausdrücken:

Dem Quecksilberdipropylenoxydbromid, $C_6H_{10}O_2Hg_2Br_2$, kommt die Constitutionsformel I zu¹⁾. Dieses Salz verliert zwei Atome Brom, dann ein Quecksilberatom, und es tritt in dem Kohlenstoff-Sauerstoff-Sechsring eine *p*-Verkettung auf. Darnach kann man der Verbindung $C_6H_{10}O_2Hg$ die Formel II zuschreiben.



I. Quecksilberdipropylenoxydbromid.



II. Mercuriverbindung $C_6H_{10}O_2Hg$.

Die benzollösliche Mercuriverbindung $C_6H_{10}O_2Hg$ verhält sich wie ein Homologes des Quecksilberdiäthylenoxydes. Die Lösungen beider Substanzen in Benzol werden von Aceton gefällt, beide geben in benzolischer Lösung mit ätherischem Quecksilberchlorid und Pikrinsäure-Aether-Lösung krystallinische Fällungen. Auf Grund dieser Thatsachen und der ganzen Art der Entstehung des Körpers $C_6H_{10}O_2Hg$ ist man wohl vorläufig berechtigt, ihm die eigenthümliche Ringformel II zuzuschreiben.

Die Alkoholquecksilbersalze, z. B. Quecksilberäthanol- und Quecksilberpropylenglykol-Salze, werden von alkalischer Zinnchlorürlösung zwar leicht in Mercuroverbindungen verwandelt (es treten anfangs rothviolette Fällungen auf), aber diese verlieren schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch die Hälfte des Quecksilbers und gehen über in Quecksilberdialkohole, z. B. in $Hg(C_2H_4.OH)_2$.

Diese Quecksilberdialkohole sind flüchtige, giftige, nicht krystallisirende Verbindungen, die nicht näher untersucht wurden.

¹⁾ Diese Berichte 34, 1387 [1901].

Quecksilberdiäthylenoxyd, C_4H_8OHg .

Man löst reines Quecksilberätherbromid¹⁾, $Br.Hg.C_2H_4.O.C_2H_4.Hg.Br$, in 10-procentiger Kalilauge und fügt zu dieser Lösung filtrirte, alkalische Stannitlösung, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Die grauviolette Fällung wird durch Decantiren völlig ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Man erhält in nahezu quantitativer Ausbeute die Mercuroverbindung



0.3795 g Subst.: 0.1355 g CO_2 , 0.0605 g H_2O . — 0.3657 g Subst. (mit CaO geglüht): 0.307 g Hg .

$C_4H_8OHg_2$. Ber. C 10.16, H 1.69, Hg 84.74.

Gef. » 9.74, » 1.77, » 83.96.

Die Substanz sintert von 80° stark zusammen und schmilzt sehr undeutlich zwischen 140° und 150° .

Der grauschwarze Körper ist unlöslich in Wasser, Alkalilauge und organischen Solventien; mit rauchender Salzsäure liefert er Aethylen und Quecksilberchlorür. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Quecksilberdiäthylenoxydes gewinnt man ihn genügend rein durch Fällen der alkalischen Lösung des Aethylen-Mercurisulfat-Niederschlags¹⁾ mit alkalischer Zinnchlorürlösung.

Man überschichtet 4–5 g der grauen Substanz im Rohr mit trockenem Aether oder Benzol und erhitzt einige Stunden auf 140° . Nach dem Erkalten finden sich im Rohr grosse Quecksilbertropfen, und die überstehende Flüssigkeit ist mit sehr langen, farblosen, papierdünnen Prismen vollständig durchsetzt.

Die Krystalle werden abgesaugt und zweimal aus heissem Benzol umkrystallisirt. Man erhält sehr lange, feine, silberglänzende Nadeln von eigenthümlichem Geruch. Ausbeute ca. 60 pCt. Das Quecksilberdiäthylenoxyd²⁾, $O<\begin{smallmatrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{smallmatrix}>Hg$, schmilzt bei 145° .³⁾

0.1332 g Subst.: 0.08525 g CO_2 , 0.0362 g H_2O . — 0.2414 g Subst.: 0.205 g HgS . — 0.1668 g Subst.: 0.1421 g HgS . — 0.2842 g Subst. (mit CaO geglüht): 0.2079 g Hg .

C_4H_8OHg . Ber. C 17.64, H 2.94, Hg 73.53.

Gef. » 17.46, » 3.02, » 73.21, 73.44, 73.15.

Das Quecksilberdiäthylenoxyd ist unlöslich in Wasser, Alkalilauge und verdünnten Mineralsäuren, leicht löslich in warmem Benzol, Toluol und Alkohol, schwer löslich in Aether, sehr schwer löslich in

¹⁾ Vergl. die vorhergehende Mittheilung. Die alkalische Lösung des $C_2H_4.HgSO_4$ -Niederschlags wird mit Bromkalium versetzt und mit Kohlensäure gesättigt. Ausbeute 160 g $C_4H_8OHg_2Br_2$.

²⁾ Es soll versucht werden, durch geeignete Eliminirung des Quecksilbers daraus Tetrahydrofuran darzustellen.

Aceton. Der Körper wird aus seiner benzolischen Lösung mittels Aceton ausgefällt. Grosse Krystalle erzielt man aus heissem Toluol.

Die Verbindung enthält das Quecksilber in vollständig maskirter Form, denn Kalilauge, Jodkalium- und Cyankalium-Lösung wirken selbst bei langem Kochen nicht auf den Körper ein. Bemerkenswerth ist besonders die Beständigkeit gegen das letztere Reagens; denn Quecksilberäthanol- und Quecksilberäthyläther-Salze werden schon beim gelindesten Erwärmen mit Cyankaliumlösung sofort unter Aethylenentbindung zersetzt.

Nur rauchende Salzsäure zerstört das Quecksilberdiäthylenoxyd: es erfolgt unter quantitativer Aethylenentwicklung klare Auflösung.

0.134 g Sbst. (im CO_2 -Strom mit luftfreier 39-proc. Salzsäure): 26.2 ccm C_2H_4 (24°, 712 mm).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{OHg}$. Ber. C_2H_4 20.58. Gef. C_2H_4 20.50.

Eine kalte Benzollösung des Körpers $\text{C}_4\text{H}_8\text{OHg}$ giebt Niederschläge mit ätherischen Lösungen von Quecksilberchlorid und Pikrinsäure.

Mit Quecksilberchlorid entsteht das Doppelsalz $\text{C}_4\text{H}_8\text{OHg} + 2\text{HgCl}_2^1$, denn Natronlauge scheidet aus der Verbindung gelbes Quecksilberoxyd aus.

0.1985 g Sbst.: 0.0452 g CO_2 , 0.0205 g H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_8\text{OCl}_4\text{Hg}_3$. Ber. C 5.89, H 0.98.
Gef. » 6.21, » 1.14.

Das Vereinigungsproduct von Quecksilberdiäthylenoxyd mit Pikrinsäure hat complicirte Zusammensetzung (gefunden C 19.50, H 2.41, N 5.96). Es lässt sich nur schwierig aus Alkohol umkrystallisiren. Zersetzungspunkt 80°. Zerfällt mit Kalilauge in das Ausgangsmaterial und Kalumpikrat.

Aus der Existenz dieses Pikrates muss man nicht auf basische Eigenschaften der Verbindung $\text{C}_4\text{H}_8\text{OHg}$ schliessen.

Quecksilberdipropylenoxydsalze mit alkalischer Zinnchlorürlösung.

Fügt man zu einer klaren, alkalischen Lösung von Quecksilberdipropylenoxydbromid²⁾, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Hg}_2\text{Br}_2$, alkalische Zinnchlorürlösung, so fällt überraschender Weise ein leuchtend ziegelrother Körper aus, der sich im Lichte rasch braun, dann grau färbt. Ein bei möglichstem Lichtabschluss dargestelltes und über Schwefelsäure getrocknetes Präparat wurde analysirt.

¹⁾ Auch die Stöhr'schen cyclischen Aether geben Verbindungen mit Quecksilberchlorid. Journ. für prakt. Chem. [2] 55, 80.

²⁾ Diese Berichte 33, 1361 [1900]; 34, 1393 [1901].

0.3094 g Sbst.: 0.1558 g CO₂, 0.0531 g H₂O. — 0.1517 g Sbst. (mit CaO geglüht): 0.1168 g Hg.

C₆H₁₀O₂Hg₂. Ber. C 14.00, H 1.95, Hg 77.82.

Gef. » 13.73, » 1.91, » 77.00.

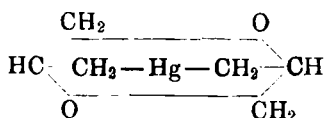
Diese Mercuroverbindung setzt der Spaltung in Quecksilber und in die Mercuriverbindung weit grösseren Widerstand entgegen als das Reductionsproduct von Quecksilberäthylätherbromid. Die gewünschte Spaltung vollzieht sich langsam, wenn man die rothe Mercuriverbindung C₆H₁₀O₂Hg₂ 10 Stunden lang den directen Sonnenstrahlen aussetzt. Das graue Product wurde dann mit wenig trockenem Benzol ausgekocht und der filtrirte kalte Auszug mit Aceton versetzt. Beim Umschütteln fällt die gewünschte Mercuriverbindung krystallinisch aus. Die Ausbeute ist natürlich klein. Undeutlicher Schmelzpunkt, ca. 190°.

0.1095 g Sbst.: 0.094 g CO₂, 0.0325 g H₂O. — 0.1342 g Sbst.: 0.0984 g HgS.

C₆H₁₀O₂Hg. Ber. C 22.93, H 3.18, Hg 63.70.

Gef. » 23.41, » 3.40, » 63.21.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, Kalilauge und verdünnten Säuren, leicht löslich in Benzol und Toluol, unlöslich in Aceton. Sie bleibt unverändert beim Kochen mit Kalilauge, Jodkalium- und Cyankalium-Lösung, wird aber von rauchender Salzsäure klar gelöst. Die Substanz C₆H₁₀O₂Hg liefert, in Benzol gelöst, Fällungen mit ätherischen Lösungen von Quecksilberchlorid und Pikrinsäure, die noch nicht näher untersucht sind. Der Körper C₆H₁₀O₂Hg ist also nach Entstehung, Löslichkeitsverhältnissen und Reactionen das vollkommenste Analogon des Quecksilberdiäthylenoxyds; er wird also wie dieses das Quecksilberatom als ringschliessendes Element zwischen zwei Kohlenstoffatomen enthalten. Die für die Verbindung C₆H₁₀O₂Hg oben aufgestellte Formel



hat also vorläufig Berechtigung.