

Acetylenruß wird unter den gleichen Bedingungen allerdings etwas langsamer oxydiert, lieferte aber doch 1.1 g Calciumoxalat; dabei traten die gefärbten Kolloide zurück im Vergleich mit den vorausbehandelten Kohlensorten. Als wesentliches Ergebnis dieser beschriebenen Versuche ist der Nachweis zu betrachten, daß amorphe Kohle durch den Luftsauerstoff in Gegenwart von Alkali schon bei 120–130° oxydiert wird und daß dabei neben den dunkelbraun bis rotgefärbten Kolloiden auch Formiat und relativ viel Oxalat als Vorstufen der Carbonatbildung auftreten. Die verschiedenen Sorten amorpher Kohle verhalten sich hierbei sehr ähnlich.

375. Walter Schoeller, Walter Schrauth und Walter Essers: Komplexe Quecksilber-Verbindungen aus Äthylen und Kohlenoxyd.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 5. August 1913; vorgetr. in d. Sitzung vom 23. Juni 1913 von Hrn. Schoeller.)

Die Anlagerung des Quecksilbers an die doppelte Bindung ungesättigter Verbindungen ist am eingehendsten von K. A. Hofmann und Sand¹⁾ am Beispiel des Äthylens studiert worden. Sie konnten zeigen, daß sich intermediär Additionsprodukte bilden, welche dann einerseits durch Hydrolyse Äthanolsalze, andererseits durch weitere Reaktion mit diesen doppelt endständig mercurierte Äthersalze liefern, wenn man Quecksilbersalze in wäßriger Lösung mit Olefinen in Reaktion bringt.

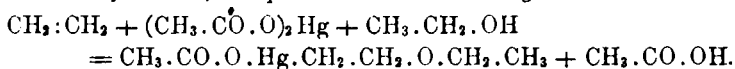
In unsern früheren Mitteilungen²⁾ haben wir wiederholt gezeigt, welche guten Dienste bei der Einführung des Quecksilbers in organische Reste die alkoholischen Lösungen seiner Salze, speziell des Quecksilberacetates, leisten, und wir konnten am Beispiel des Zimtsäureesters³⁾ zeigen, daß an dieser Reaktion das Lösungsmittel teilnimmt, so daß je nach der Wahl des Alkohols Ätherverbindungen eines α -mercurierten β -Phenyl-hydracrylsäureesters resultieren. Auch K. A. Hofmann und E. Seiler haben eine ähnliche Beobachtung bei der Mercurierung des Dicyclopentadiens⁴⁾ gemacht.

Es lag nun der Gedanke nahe, Olefine, speziell das Äthylen, der Einwirkung alkoholisch gelöster Quecksilbersalze zu unterwerfen, wobei endständig einfach mercurierte Äther zu erwarten waren, und in

¹⁾ B. 33, 1340 und 2692 [1900]. ²⁾ B. 44, 1300 [1911].

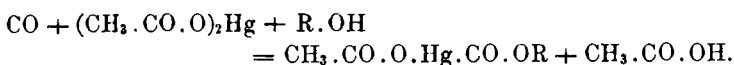
³⁾ B. 43, 695 [1910]; 44, 1048 [1911]. ⁴⁾ B. 39, 3187 [1906].

der Tat erhielten wir durch Schütteln äthylalkoholischer Quecksilberacetat-Lösungen in einer Äthylen-Atmosphäre unter lebhafter Absorption von 1 Molekül dieses Gases den erwarteten β -Mono-acetatquecksilber-äthyläther, entsprechend der Gleichung:

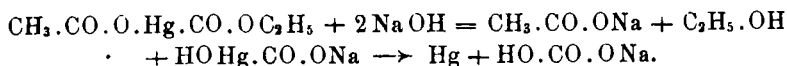


Noch rascher verläuft die Absorption des Gases in methylalkoholischer Lösung, wobei der Mono-acetatquecksilber-äthyl-methyläther entsteht. Alkoholische Sublimatlösungen geben die obige Reaktion nicht. Wir gedenken diese Versuche noch auf höhere und mehrwertige Alkohole sowohl, als auch auf andere Olefine auszudehnen.

Es lag nun der Gedanke nahe, die Einwirkung des alkoholischen Quecksilberacetats auch auf solche ungesättigte Verbindungen zu prüfen, bei welchen die beiden ungesättigten Valenzen an einem Kohlenstoffatom sich befinden, d. h. zu untersuchen, wie sich Verbindungen mit zweiwertigem Kohlenstoff verhalten würden. Als naheliegendstes Beispiel wählten wir zunächst das Kohlenoxyd¹⁾. In der Tat absorbiert die alkoholische Quecksilberacetat-Lösung, wenn gleich viel langsamer als beim Äthylen, auch von diesem Gas beim Schütteln gerade ein Molekül; unter Austritt von Essigsäure tritt der Oxalkyl- und Acetatquecksilber-Rest an das Kohlenoxyd heran und es resultiert auf diese Weise der Acetatquecksilber-ameisensäureester im Sinne folgender Gleichung:



Auch diese Reaktion verläuft bei Verwendung von Äthylalkohol als Lösungsmittel langsamer als bei Verwendung von Methylalkohol; die Acetatgruppe ist leicht gegen Halogen oder Schwefel umzusetzen. Schon mit verdünnten Mineralsäuren wird jedoch unter Zersetzung des Esters ein Molekül Kohlenoxyd abgespalten. Das bei der Verseifung des Esters zu erwartende oxyquecksilber-ameisensaure Natrium ist in der Kälte unbeständig und zerfällt rasch in metallisches Quecksilber und Natriumbicarbonat im Sinne der Gleichung:



Der Konstitutionsbeweis wurde in der Weise erbracht, daß durch Einwirkung von Jod auf Chlorquecksilber-ameisensäureester der ent-

¹⁾ Das Gas wurde uns in einer Bombe von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle gern unsern besten Dank sagen.

sprechende Halogen-ameisensäureester erhalten wurde, welcher sich ohne vorherige Isolierung leicht in Urethan überführen ließ; andererseits gelang es, durch Reduktion des Acetatquecksilber-ameisensäureesters mit aktiviertem Aluminium in guter Ausbeute Ameisensäureester zu erhalten.

Versuche an andern Verbindungen mit zweiwertigem Kohlenstoff, wie Blausäure, Isonitrilen usw., haben bisher noch zu keinem analogen Ergebnis geführt; speziell bei letzteren tritt die schon gegenüber Quecksilberoxyd beobachtete starke Reduktionswirkung hervor, doch gedenken wir, unsere Versuche auch in dieser Richtung noch fortzusetzen.

Acetatquecksilber-äthyl-methyläther,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{Hg} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$.

Zur Einwirkung der ungesättigten Gase auf die alkoholischen Quecksilberacetat-Lösungen bedienten wir uns eines dickwandigen Glaszylinders von ca. 300 ccm Inhalt, der an der einen Seite ein Glasrohr mit eingeschliffenem Hahn, an der andern Seite einen Tubus enthielt, in welchem ein ebenfalls mit Hahn versehenes Gasentbindungsrohr eingeschliffen war. Dieser Tubus diente dazu, das Quecksilberacetat in das Gefäß einzutragen, was sich wegen der geringen Löslichkeit des Salzes speziell bei Äthylalkohol empfahl. Durch Capillarschlauch wurde dieses Gefäß mit einem Azotometer verbunden, dessen Trichter zu einer Kugel mit Ansatzrohr umgestaltet war. Als Sperrflüssigkeit wurde Quecksilber benutzt und die Niveaubirne mit einem längeren Druckschlauch verbunden, so daß man durch Anheben derselben leicht einen Überdruck von 1 Atmosphäre erzeugen konnte. Der Tubus am Reaktionsgefäß wurde durch Kupferdrahtschlingen gehalten, welche sich mit einer Klemmschraube spannen ließen, und zur Sicherheit wurden die Schliffstellen mit Paraffin, die Hähne mit Graphit gedichtet.

20 g Quecksilberacetat (85-prozentig) werden mit 100 ccm Methylalkohol in das Schüttelgefäß gebracht, dieses durch Durchleiten von Äthylen von der Luft befreit und dann auf der Maschine geschüttelt. Die Absorption wurde an dem Azotometer gemessen, welches zwischen Gasometer und Reaktionsgefäß eingeschaltet war. Im Verlaufe einer Stunde wurden bei 22° und 760 mm Druck 1460 ccm Äthylen absorbiert (= 1351 ccm, 0°, 760 mm). Dabei entspricht der Löslichkeit des Gases, wie wir durch besondere Kontrollversuche feststellen konnten, 160 ccm, so daß die in Reaktion getretene Menge sich zu 1191 ccm ergibt, gegenüber 1197 ccm der für 1 Molekül berechneten Theorie. Während der Reaktion geht das Quecksilbersalz vollständig in Lösung, ihr Endpunkt ist an der Druckkonstanz leicht zu erkennen. Das Reaktionsprodukt wird durch Destillation unter vermindertem Druck vom Alkohol und der Essigsäure befreit. Dabei bleibt eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit zurück, welche bei 24-stündigem Stehen

im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Ätzkali zu einer eisblumenähnlichen Krystallmasse im Gewicht von 17 g erstarrt. Zur weiteren Reinigung wird aus Petroläther umkrystallisiert und durch Einengen der Mutterlauge lassen sich 14 g reines Produkt gewinnen, was einer Ausbeute von 82 % entspricht.

Um die Substanz von dem leicht anhaftenden Petroläther völlig zu befreien, wurde sie zur Analyse im Vakuumtrockenapparat über Phosphorpentoxyd und Xylol als Siedeflüssigkeit geschmolzen. Die Analyse wurde nach Frankland und Duppa ausgeführt.

0.2846 g Sbst.: 0.1966 g CO_2 , 0.0819 g H_2O , 0.1782 g Hg.

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Hg}$ (318.08). Ber. C 18.84, H 3.17, Hg 62.88.

Gef. » 18.84, » 3.22, » 62.61.

Beim vorsichtigen Erhitzen im Capillarrohr schmilzt die Substanz ohne Zersetzung bei 42° . In Wasser sowohl wie in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln besitzt der Acetatquecksilber-äthylmethyläther große Löslichkeit. Aus Petroläther krystallisiert er beim scharfen Abkühlen in der Kältemischung in Form feiner, spießartiger Nadeln. Auf die Haut gebracht, erzeugt er weit ausgedehnte, nur langsam verheilende Blasen, welche sich genau wie Brandblasen verhalten.

Die wäßrige Lösung des Äthers ergibt auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zunächst Fällung des entsprechenden Chlorides, welches sich in überschüssiger Salzsäure besonders bei gelindem Erwärmen unter Äthylen-Entwicklung zersetzt. Gegen Sauerstoffsäuren ist der Äther beständiger, Natronlauge und Soda sind auf die wäßrige Lösung ohne sichtbare Einwirkung. Mit Ammonsulfid fällt ein weißes, amorphes Sulfid aus, welches sich beim Stehen, schneller beim Erwärmen unter Abspaltung von Quecksilbersulfid zersetzt.

Mit Zinnchlorür in alkalischer Lösung erfolgt momentan selbst in der Kälte die Abscheidung metallischen Quecksilbers, doch kann man daneben das Auftreten einer schwachen, schnell vorübergehenden Violettfärbung beobachten, welche wir der unbeständigen Mercuroverbindung zuschreiben. Wäßrige Permanganatlösung und ätherische Jodlösung werden entfärbt.

Das Bromid des Äthers wird durch Einwirkung von 1 Mol. Bromkali in wäßriger Lösung auf die alkoholische Lösung der Acetatquecksilber-Verbindung erhalten.

Es ist ein weißer Körper, der zur Reinigung aus wenig Alkohol unter Zugabe von Wasser in Form kleiner, blättriger Krystalle in einer Ausbeute von 70 % gewonnen wurde. Auch aus Essigäther und Fäulen mit Petroläther wurde er in Form büschelförmig verwachsener Nadelchen erhalten, welche bei 58° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen. In den üblichen or-

ganischen Solvenzien, mit Ausnahme von Petroläther, ist er sehr leicht löslich, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

0.3173 g Sbst. (im Vakuum über H_2SO_4): 0.1201 g CO_2 , 0.0577 g H_2O .
— 0.2172 g Sbst.: 0.1486 g HgS . — 0.3571 g Sbst.: 0.1964 g AgBr .

$\text{C}_3\text{H}_7\text{OHgBr}$ (338.98). Ber. C 10.62, H 2.08, Hg 59.00, Br 23.56.

Gef. » 10.32, » 2.04, » 58.96, » 23.42.

Das Jodid des Äthers läßt sich ebenfalls durch Fällen der methyalkoholischen Lösung des Acetats mit der für ein Molekül berechneten Menge Jodkalium gewinnen. Es scheidet sich in Form eines schwach gelblich gefärbten Niederschlages ab, der beim Stehen im Eisschrank zu sternförmig verwachsenen, kleinen Nadeln krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus Essigäther und Petroläther läßt es sich als rein weiße, blättrige Krystallmasse mit 88 % Ausbente gewinnen. Die Löslichkeiten entsprechen durchaus dem Bromid. Der Körper ist wenig beständig und zersetzt sich beim Aufbewahren unter Verfärbung und Abspaltung anscheinend von Quecksilberjodür.

0.3349 g Sbst. (im Vakuum über H_2SO_4): 0.1115 g CO_2 , 0.0535 g H_2O .
— 0.1839 g Sbst.: 0.1103 g HgS . — 0.2446 g Sbst. (Carius): 0.1482 g AgJ .

$\text{C}_3\text{H}_7\text{OHgJ}$ (385.98). Ber. C 9.33, H 1.83, Hg 51.82, J 32.88.

Gef. » 9.08, » 1.79, » 51.68, » 32.75.

Acetatquecksilber-diäthyläther, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Hg.C}_2\text{H}_5\text{.O.C}_2\text{H}_5$.

20 g Quecksilberacetat (85-prozentig) werden mit 100 ccm absolutem Äthylalkohol in dem oben beschriebenen Schüttelgefäß der Einwirkung von Äthylen unterworfen. Unter lebhafter Absorption des Gases geht das Quecksilberacetat in Lösung. Reduziert auf 0° und 760 mm Druck wurden 1490 ccm Äthylen absorbiert. Da hiervon 287 ccm (0°, 760 mm) der durch Kontrollversuch festgestellten Löslichkeit des Gases entsprechen, so wurden für die Reaktion 1203 ccm verbraucht, während sich für 1 Molekül 1197 ccm berechnen. Die Absorption war nach 1 Stunde beendet, da nach Erhöhung des Druckes, unter Berücksichtigung der erhöhten Löslichkeit, nunmehr keine weitere Absorption beobachtet wurde. Das entstandene Reaktionsprodukt wurde durch Vakuumdestillation bei einer Außentemperatur von 40° vom überschüssigen Alkohol und der gebildeten Essigsäure befreit und stellte ein durchsichtiges Öl dar, welches beim Stehen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Kalilauge bald krystallinisch erstarrte. Mit dem zuvor beschriebenen Methyläthyläther zeigt das Reaktionsprodukt durchaus analoges Verhalten. Durch Umkrystallisieren aus siedendem Petroläther ließ sich der Äther nach starkem Abkühlen in einem Kältegemisch als reinweiße, feinspießige Krystallnadeln in einer Ausbente von 17 g = 95 % der Theorie erhalten. Der Körper besitzt eine sehr beträchtliche Löslichkeit in Wasser sowie den gebräuchlichen organischen Solvenzien, selbst in

Petroläther, in welchem er nur bei beträchtlicher Abkühlung schwer löslich ist. Beim raschen Erhitzen im Capillarrohr sintert die Substanz bei 33° und schmilzt bei 36° zu einer klaren Flüssigkeit.

Die Analyse des zur Vertreibung des anhaftenden Petroläthers im Vakuum bei 100° geschmolzenen Produkts wurde nach Frankland und Duppa ausgeführt.

0.1553 g Subst.: 0.1225 g CO₂, 0.0515 g H₂O, 0.0940 g Hg.

C₆H₁₂O₃Hg (332.1). Ber. C 21.68, H 3.64, Hg 60.22.

Gef. » 21.52, » 3.71, » 60.52.

Die nach der kryoskopischen Methode mit Benzol ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab mit 13.88 g Benzol und 0.1865 g Substanz eine Depression von 0.200°, bei 0.3113 g Substanz eine Depression von 0.333°. Daraus ergibt sich:

$$M_1 = 335.2, M_2 = 336.8,$$

gegenüber 332.1 der Theorie.

Der Chlorquecksilber-äthyläther wurde durch Einwirkung von 1 Molekül Kochsalz aus der methylalkoholischen Lösung des Acetats in 80-prozentiger Ausbeute gewonnen. Zur Analyse wurde die Substanz aus Essigäther unter Zusatz von Petroläther umkrySTALLISIERt, wobei sie nach starkem Abkühlen in Form kleiner, weißer Nadeln vom Schmp. 92° erhalten wurde. Der Chlorquecksilber-di-äthyläther löst sich spielend in Alkohol, Chloroform, Essigäther, Aceton, leicht in Äther und Benzol, weniger leicht in Wasser und sehr schwer in Petroläther und Ligroin.

0.2699 g Subst. (im Vakuum über H₂SO₄): 0.1532 g CO₂, 0.0688 g H₂O.
— 0.2000 g Subst.: 0.1501 g HgS. — 0.3551 g Subst.: 0.1684 g AgCl.

C₄H₉O HgCl (308.53). Ber. C 15.56, H 2.94, Hg 64.77, Cl 11.49.

Gef. » 15.48, » 2.85, » 64.67, » 11.72.

Der Bromquecksilber-äthyläther sowie Jodquecksilber-äthyläther lassen sich in der entsprechenden Weise erhalten. Wie weit höhere oder mehrwertige Alkohole eine analoge Reaktion zeigen, gedenken wir demnächst mitzuteilen.

Acetatquecksilber-ameisensäure-methylester,



20 g Quecksilberacetat (85 %) werden in 100 ccm Methylalkohol in der oben beschriebenen Weise der Einwirkung von Kohlenoxyd unter 1 Atm. Überdruck ausgesetzt. Es tritt eine langsame, stetige Absorption des Gases ein, welche nach etwa 24 Stunden beendet ist. Auf 0° und 760 mm Quecksilberdruck reduziert, betrug das absorbierte Volumen 1151 ccm. Die für die Löslichkeit des Gases im Reaktionsprodukt hiervon abzuziehende Gasmenge beträgt 21 ccm, so daß für die Reaktion 1130 ccm verbraucht wurden, während sich für 1 Molekül 1113 ccm berechnen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß ein kleiner Teil des Quecksilberacetats (1.2 g) zu Mercurosalz reduziert

war, und in der Tat ließ sich Kohlensäure im Reaktionsgasgemisch nachweisen. Nach Beendigung der Absorption wurde vom Mercurosalz abfiltriert und das Reaktionsprodukt durch Destillation im Vakuum bei einer Außentemperatur von 30–35° vom überschüssigen Alkohol sowie der entstandenen Essigsäure befreit. Zur besseren Entfernung der Essigsäure wurden hierbei in den Vorlagekolben einige Stangen Kaliumhydroxyd vorgelegt. Die zurückbleibende ölige Masse erstarrt beim Erkalten zu einer weißen Krystallkruste von sternförmig verwachsenen kleinen Nadeln. Sie wird in etwa 75 ccm Chloroform unter gelindem Erwärmen gelöst, eventuell filtriert und mit der 5–6fachen Menge Petroläther versetzt. Der sofort entstehende Niederschlag hatte sich nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank in sternförmig verwachsene feine Nadeln verwandelt. Zur Verbesserung der Ausbeute empfiehlt es sich, noch etwa zwei Stunden im Kältegemisch stark abzukühlen; der nunmehr filtrierte Niederschlag wurde mit wenig kaltem Methylalkohol und dann mit Äther gewaschen. Die Ausbeute des Esters betrug mit 15 g 88 % der Theorie oder, wenn man das durch Reduktion erhaltene Mercurosalz berücksichtigt, 95 %, bezogen auf das absorbierte Kohlenoxyd.

0.2263 g Subst. (im Vakuum über H_2SO_4 getr.): 0.1258 g CO_2 , 0.0398 g H_2O . — 0.2400 g Subst.: 0.1753 g HgS .

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Hg}$ (318.05). Ber. C 15.09, H 1.97, Hg 62.89.

Gef. » 15.18, » 1.95, » 62.94.

Die Verbindung schmilzt bei raschem Erhitzen im Capillarrohr bei 109° (korr. 110°) unter gleichzeitiger, mit Gasentwicklung verbundener Zersetzung. Der Ester löst sich leicht in Methyl-, Äthylalkohol und Chloroform; ziemlich löslich ist er in warmem Wasser, Essigäther, Aceton und Benzol; schwer löslich in Äther, Petroläther und Ligroin.

Nach der ebullioskopischen Methode im Landsbergerschen Apparat angestellte Molekulargewichtsbestimmung ergab folgende Werte: 0.2818 g Subst. gaben als Mittelwert von sechs Ablesungen eine Siedepunkterhöhung von 0.226° für 11.5 g Chloroform. Hieraus ergibt sich der Wert 310.06, während die Theorie 318.04 erfordert.

Die Substanz ist leicht zersetzlich in der Wärme, wobei sie Kohlenoxyd und Mercurosalz abspaltet. Frisch bereitet löst sie sich in wäßrigem Ammoniak ohne Schwarzfärbung, auf Zusatz von Ammonsulfid fällt nach wenigen Augenblicken unter Kohlenoxydentwicklung Schwefelquecksilber aus. Von alkalischer Zinnchlorürlösung wird die Substanz augenblicklich unter Abscheidung von metallischem Quecksilber reduziert. Verdünnte Halogenwasserstoffsäuren ($\frac{1}{10}$ -n.) erzeugen in der wäßrigen Lösung des Acetatquecksilber-ameisensäureesters Niederschläge der entsprechenden Halogenquecksilberverbindungen, welche bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig sind. Mit 5fach n-Halogenwasserstoffsäuren tritt augenblickliche Zersetzung unter Kohlenoxyd-Abspaltung ein. Mit

verdünnter Schwefelsäure beginnt die Zersetzung erst bei gelindem Erwärmen, bei konzentrierter dagegen tritt sie sofort ein.

Zur quantitativen Bestimmung des abspaltbaren Kohlenoxyds wurde die Substanz im Bunsenschen Kohlensäure-Bestimmungsapparat mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt. Dabei ergaben: 0.4391 g Sbst. 0.0382 g CO oder 8.7% CO gegen 8.8% der Theorie.

Mit verdünnter Salpetersäure erfolgt bei Zimmertemperatur langsam Zersetzung, bei gelindem Erwärmen tritt gleichzeitig Oxydation des abgespaltenen Kohlenoxyds zu Kohlensäure ein. Mit Normalnatronlauge versetzt, bleibt die wäßrige Lösung des Esters im ersten Augenblick klar. Anscheinend bildet sich unter Verseifung das oxyquecksilber-ameisensaure Natrium, welches sehr rasch unter Abspaltung metallischen Quecksilbers in Natriumbicarbonat übergeht. In der Tat erhält man beim Ansäuern nicht mehr Kohlenoxyd, sondern Kohlensäure. Unter der Einwirkung von wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak spaltet der Ester ebenfalls metallisches Quecksilber ab.

Chlorquecksilber-ameisensäure-methylester, ClHg.CO.OCH_3 .

2 g Acetatquecksilber-ameisensäureester werden in 10 ccm Methylalkohol gelöst, eventuell filtriert und in einer Auflösung von 0.5 g Kochsalz ($\frac{3}{4}$ Mol) in 5 ccm Wasser versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt sich ein weißer Niederschlag in langen Nadeln krystallinisch abzuschneiden. Nach 12 stündigem Stehen im Eisschrank wurde zur Verbesserung der Ausbeute noch zwei Stunden im Kältegemisch stark gekühlt und das Reaktionsprodukt nach dem Abfiltrieren mit sehr wenig kaltem Wasser und darauf mit kaltem Methylalkohol ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute betrug mit 1.5 g 80% der Theorie.

0.4578 g Sbst. (im Vakuum über H_2SO_4 getr.): 0.1354 g CO_2 , 0.0439 g H_2O . — 0.2055 g Sbst.: 0.1616 g HgS . — 0.4725 g Sbst.: 0.2365 g AgCl .

$\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_3\text{HgCl}$ (295.08). Ber. C 8.15, H 1.03, Hg 67.91, Cl 12.04.

Gef. » 8.07, » 1.07, » 67.76, » 12.37.

Bei raschem Erhitzen im Capillarrohr sintert die Substanz unter Zersetzung bei 109° (korr. 110°), zeigt jedoch keinen eigentlichen Schmelzpunkt, was sich durch ihre Zersetzlichkeit erklärt. Der Ester ist leicht löslich in Aceton, Essigäther, Chloroform, Alkohol, ziemlich leicht in warmem Wasser, Benzol und Äther; schwerer in kaltem Wasser; sehr schwer in Petroläther und Ligroin.

Das Bromid des Esters wurde in 80-prozentiger Ausbeute erhalten. Zur Analyse wurde die Substanz in Äther gelöst und durch Abdunsten desselben als rein weiße, blättrige Krystallmasse zurückgewonnen. Im Capillarrohr erhitzt, zersetzt sich die Substanz bei $127-128^\circ$ unter Gasentwicklung.

0.3281 g Sbst.: 0.0869 g CO_2 , 0.0273 g H_2O . — 0.1714 g Sbst.: 0.1179 g HgS . — 0.4455 g Sbst. (Kalk-Methode): 0.2481 g AgBr .

$C_2O_2H_3HgBr$ (338.94). Ber. C 7.08, H 0.89, Hg 59.01, Br 23.58.

Gef. » 7.22, » 0.93, » 59.27, » 23.70.

Der Bromquecksilber-ameisensäureester ist isomer mit der von Sand¹⁾ beschriebenen Bromquecksilber-essigsäure, $BrHg.CH_2.CO_2H$, unterscheidet sich von dieser Verbindung aber grundsätzlich durch seine Zersetzlichkeit gegenüber Salzsäure, wobei Kohlenoxyd-Abspaltung stattfindet.

Das analog erhaltene Jodid des Esters ist sehr zersetzlich, kann aber durch Auflösen in Äther und Abdunsten als rein weiße, blättrige Krystallmasse erhalten werden, die nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd, wobei allerdings eine leichte Gelbfärbung nicht zu vermeiden ist, folgende Werte ergab:

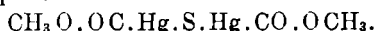
0.3240 g Sbst.: 0.0777 g CO_2 , 0.0261 g H_2O . — 0.2395 g Sbst.: 0.1436 g HgS. — 0.1649 g Sbst.: 0.0967 g AgJ.

$C_2H_3O_2HgJ$ (385.94). Ber. C 6.22, H 0.78, Hg 51.82, J 32.89.

Gef. » 6.54, » 0.91, » 51.66, » 32.44.

Bei längerem Aufbewahren zersetzt sich die Substanz vollständig unter Abscheiden von Quecksilberjodür.

Schwefelquecksilber-ameisensäure-methylester,



2 g Acetatquecksilber-ameisensäureester werden in 20 ccm Methylalkohol gelöst, stark gekühlt und mit etwas weniger als der für 1 Mol. berechneten Menge bei 0° gesättigtem Schwefelwasserstoff-Wasser, d. h. 30 ccm (ber. 31.9) tropfenweise versetzt. Ein Überschuß ist streng zu vermeiden, da sonst Zersetzung unter Kohlenoxyd-abspaltung erfolgt. Es scheidet sich ein weißer, käsiger Niederschlag ab, der nach dem Filtrieren mit Methylalkohol gewaschen und getrocknet 1.5 g betrug. Eine leichte Verfärbung ist auch bei raschem Arbeiten nicht ganz zu vermeiden. Wegen seiner außerordentlich geringen Löslichkeit in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln und seiner leichten Zersetzlichkeit gelang es nicht, den Körper umzukrystallisieren.

Die Analyse des im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrockneten Rohprodukts ergab folgende Werte:

0.4420 g Sbst.: 0.1406 g CO_2 , 0.0425 g H_2O . — 0.4097 g Sbst.: 0.1739 g HgS (zur Schwefelbestimmung). — 0.4097 g Sbst.: 0.3455 g HgS.

$C_4H_6O_4Hg_2S$ (550.12). Ber. C 8.73, H 1.1, Hg 72.72, S 5.83.

Gef. » 8.68, » 1.08, » 72.67, » 5.87.

Zur Schwefelbestimmung wurde die Substanz mit verdünnter Salzsäure zersetzt, wobei sich der gesamte Schwefel in Form von Quecksilbersulfid abscheidet; im Filtrat wurde die zweite Hälfte des Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff gefällt und bestimmt.

¹⁾ B. 34, 1391 [1901].

Acetatquecksilber-ameisensäure-äthylester,
 $\text{CH}_3\text{CO.O.Hg.CO.OC}_2\text{H}_5$.

20 g Quecksilberacetat werden mit 150 ccm absolutem Äthylalkohol in der oben beschriebenen Weise mit Kohlenoxyd unter 1 Atm. Überdruck in Reaktion gebracht. Die sehr viel träger verlaufende Absorption führte nach dreitägigem Schütteln zur Druckkonstanz. Da die Reduktion des Mercurisalzes infolge der verlängerten Einwirkungszeit zur Bildung größerer Mengen Kohlendioxyd im Reaktionsgefäß führte, wurde das Gasgemisch mehrfach durch reines Kohlenoxyd ersetzt. Unter Berücksichtigung der Löslichkeit des Gases im Reaktionsgemisch waren 940.5 ccm (0°, 760 mm) Kohlenoxyd absorbiert worden, während unter Berücksichtigung des gebildeten Mercuroacetats (3 g) aus 3.7 g Mercuriacetat 938 ccm einem Verbrauch von 1 Mol. Kohlenoxyd entsprechen. Nach dem Abfiltrieren vom Mercurosalz wurde das Reaktionsprodukt durch Destillation unter vermindertem Druck mit Kaliumhydroxyd in der Vorlage vom Alkohol und der entstandenen Essigsäure befreit und erstarrte beim Erkalten zu einer weißen Krystallmasse, welche aus warmem Chloroform unter Zusatz der 6-fachen Menge Petroläther mit 12.5 g oder 90-prozentiger Ausbeute bezogen auf das absorbierte Kohlenoxyd erhalten wurde.

0.4306 g Sbst. (im Vak. über H_2SO_4 getr.): 0.2838 g CO_2 , 0.0996 g H_2O . — 0.1556 g Sbst.: 0.1086 g HgS .

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4\text{Hg}$ (332.06). Ber. C 18.07, H 2.42, Hg 60.23.

Gef. » 17.98, » 2.58, » 60.14.

Beim schnellen Erhitzen im Capillarrohr zeigt die Substanz keinen festen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich unter gleichzeitiger Sinterung bei 65° unter Gasentwicklung. Schnelle und vollständige Zersetzung tritt beim Erhitzen auf 125° ein. Die Substanz krystallisiert in warzenförmig verwachsenen Nadeln. Sie löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Aceton, Essigäther; ziemlich leicht in warmem Wasser, Äther und Benzol; schwerer in kaltem Wasser, kaum in Petroläther und Ligroin.

Versuche, unter Verwendung höherer Alkohole Propyl- und Amyl-ester zu erhalten, führten unter oben beschriebenen Bedingungen wegen der außerordentlich langen Reaktionsdauer noch zu keinem befriedigenden Ergebnis, doch werden wir versuchen, sie unter Erhöhung des Druckes in geeigneten Apparaten darzustellen.

Chlorquecksilber-ameisensäure-äthylester, $\text{ClHg.CO.OC}_2\text{H}_5$.

2 g Acetatquecksilber-ameisensäure-äthylester werden in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst und zu der filtrierten Lösung die für 1 Mol. berechnete Menge (0.4 g) Natriumchlorid in 10 ccm Wasser hinzugegeben. Nach 24-stündigem Stehen im Eischrank hatte sich das Chlorid in Form blättriger

Krystalle abgesetzt, welche nach dem Filtrieren mit eiskaltem Wasser und wenig Alkohol ausgewaschen wurden. Die Ausbeute betrug mit 1.5 g 80% der Theorie. Zur Analyse wurde aus wenig warmem Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert.

0.1951 g Subst.: 0.0832 g CO_2 , 0.0287 g H_2O . — 0.1761 g Subst.: 0.1326 g HgS . — 0.4184 g Subst.: 0.1963 g AgCl .

$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{HgCl}$ (308.5). Ber. C 11.40, H 1.63, Hg 64.83, Cl 11.49.

Gef. » 11.63, » 1.69, » 64.88, » 11.61.

Die Substanz schmilzt beim Erhitzen im Capillarrohr bei 87° (korr. 88°) unter Zersetzung zu einer milchigen Flüssigkeit, nachdem einige Grade vorher Sinterung eingetreten ist. Sie löst sich in Essigester, Aceton, Chloroform; weniger leicht in Wasser, Äther; sehr schwer in Petroläther.

Der Bromquecksilber-ameisensäure-äthylester, sowie Jodquecksilber-ameisensäure-äthylester lassen sich in analoger Weise darstellen und entsprechen in ihrem Verhalten dem oben beschriebenen Methyl ester.

Das Sulfid des Esters wurde in der beim Methyl ester näher beschriebenen Weise als gelblich-weißer Niederschlag erhalten. Auch diese Verbindung besitzt, ihrem amorphen Charakter entsprechend, weder einen Schmelzpunkt, noch nennenswerte Löslichkeit in irgendwelchen Lösungsmitteln.

0.5481 g Subst. (im Vak. über H_2SO_4 getr.): 0.2477 g CO_2 , 0.0868 g H_2O . — 0.3284 g Subst.: 0.1327 g HgS (zur Schwefelbestimmung), 0.2646 g HgS (zur Quecksilberbestimmung).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Hg}_2\text{S}$ (578.15). Ber. C 12.45, H 1.74, Hg 69.19, S 5.55.

Gef. » 12.33, » 1.74, » 69.43, » 5.58.

Überführung der Chlorquecksilber-ameisensäure-ester in Chlor-kohlensäureester und Urethan.

10 g Chlorquecksilber-ameisensäure-methyl ester werden fein gepulvert in 50 ccm über Natrium getrockneten Äthers suspendiert und die für 1 Mol. berechnete Menge Jod = 4.3 g in 30 ccm wasserfreiem Äther zu der in einer Pulverflasche befindlichen Suspension hinzugefügt. Beim Schütteln entfärbte sich die Lösung unter teilweiser Abscheidung von Quecksilberjodid, während gleichzeitig der ungelöste Teil des Chlorquecksilber-ameisensäureesters in Lösung geht. Nach 10 Minuten bereits ist die braune Jodfärbung vollständig verschwunden, und es macht sich die Bildung von Halogenkohlensäureester durch den intensiv stechenden Geruch und die starke Reizwirkung auf die Augen bemerkbar. Auf seine Isolierung wurde verzichtet und in die ätherische Lösung unter Kühlung im Kältegemisch Ammoniak eingeleitet. Nach einer Viertelstunde wurde vom Chlorammonium abfiltriert und zwecks Ausfällung des Quecksilbers Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das ätherische Filtrat von Quecksilbersulfid

wurde eingedampft, wobei eine zunächst ölige, gelbliche Masse zurückblieb, die beim Stehen in Eis zu einer krystallinischen Kruste erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Petroläther zeigte die in feinen Nadeln ausgeschiedene Substanz den Schmelzpunkt des Methyl-urethans 52° . Die Ausbeute an umkrystallisiertem Produkt betrug 1.7 g (2.5) = 68 % der Theorie.

0.2007 g Subst. (im Vak. über P_2O_5 getr.): 0.2357 g CO_2 , 0.1240 g H_2O .
— 0.1390 g Subst.: 22.2 ccm N (17° , 756 mm).

$C_2H_5O_2N$ (75.05). Ber. C 31.98, H 6.87, N 18.67.

Gef. » 32.03, » 6.91, » 18.70.

10 g Chlorquecksilber-ameisensäure-äthylester gaben, in gleicher Weise mit 4.1 g Jod behandelt, nach der Einwirkung von Ammoniak 2 g einer aus siedendem Petroläther in feinen Nadeln vom Schmp. 50° krystallisierenden Substanz; dies entspricht einer Ausbeute von fast 70 % Äthyl-urethan. Die Stickstoffbestimmung ergab:

0.1131 g Subst.: 15.3 ccm N (17° , 750 mm).

$C_2H_5O_2N$ (89.06). Ber. N 15.73. Gef. N 15.71.

Ameisensäure-äthylester aus Acetatquecksilber- ameisensäure-äthylester.

25 g des frisch bereiteten Acetatquecksilber-ameisensäure-äthylesters werden in 300 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung die berechnete Menge = 1.7 g für 1 Mol. metallischen Aluminiums hinzugefügt. Die Aluminiumspähne wurden kurz vorher durch Übergießen mit einer Sublimatlösung aktiviert. Darauf wurde durch die in einer Waschflasche mit eingeschliffenem Aufsatz befindliche Lösung ein trockener Wasserstoffstrom geleitet, welcher nach dem Verlassen des Reaktionsgefäßes wieder durch zwei Trockenröhrchen mit Natriumsulfat getrocknet wurde. Weiterhin wurde der Gasstrom durch ein schlangenförmig gewundenes, mit einigen Erweiterungen versehenes Glasrohr geleitet, das in einem Dewar-Zylinder durch ein Kältegemisch von fester Kohlensäure und Äther gekühlt wurde. Das freie Ende dieses Rohres war ebenfalls mit einem Trockenröhrchen versehen. In diesem Schlangenrohre kondensierten sich die von dem Wasserstoffstrom mitgerissenen Dämpfe des Ameisensäureesters, der so als wasserhelle, nach Pfirsichkernen riechende Flüssigkeit vom Sdp. 54.5° gewonnen wurde. Das Hinüberblasen der ganzen Menge nahm etwa 10 Stunden in Anspruch, wobei nach Beendigung der Reduktion (ca. 2 Stunden) das Reaktionsgefäß zur Vergrößerung der Dampfspannung des Ameisensäureesters in ein Wasserbad von $48-50^{\circ}$ gestellt wurde. Während der Reduktion muß die Lösung jedoch kühl gehalten werden, da sonst Kohlenoxyd-Abspaltung eintritt. Das herausreduzierte Quecksilber wurde abfiltriert, durch Auskochen mit

Salzsäure vom Aluminium befreit und wog nach dem Trocknen 15 g, während die Theorie 15.05 g erfordert. Die Ausbeute an reinem Ameisensäureäthylester betrug 4.5 g = 80 % der Theorie. Die Analyse wurde in der von Diels¹⁾ bei der Analyse des Kohlensuboxyds angegebenen Weise durch Kondensation des Esters in einem U-förmig gebogenen Rohr, welches zwischen Gasstrom und Verbrennungsrohr eingeschaltet wird, ausgeführt.

0.1248 g Sbst.: 0.2224 g CO₂, 0.0927 g H₂O.

C₃H₆O₂ (74.05). Ber. C 48.61, H 8.17.

Gef. » 48.60, » 8.31.

376. Josef Jannek und Julius Meyer: Die Darstellung von reinem, wasserfreiem Selendioxyd und das Atomgewicht des Selens.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau].

(Eingegangen am 21. Juli 1913.)

Bei einer Untersuchung über die Bestimmung des Atomgewichts des Selens, der die Feststellung des Verhältnisses Se:SeO₂ zugrunde lag, hatten wir außerordentliche Schwierigkeiten, absolut wasserfreies Selendioxyd darzustellen. Die einzige bisher bekannte, für gewöhnliche Zwecke brauchbare Methode besteht in der Oxydation des Selens mit Hilfe von Salpetersäure zu seleniger Säure, die dann durch wiederholtes Umsublimieren zum Dioxyd entwässert wird. Mehrere quantitative Versuche sowie ein Vergleich der Dampfdruck-Kurven des Selendioxyds und der selenigen Säuren, die wir gemessen haben und demnächst ausführlich veröffentlichen werden, lehrten uns jedoch, daß es nicht möglich ist, auf diese Weise ohne sehr großen Zeit- und Materialverlust ein absolut wasserfreies Dioxyd zu gewinnen. Bei 100° beträgt die Tension der selenigen Säure etwa 130 mm, die Dehydratation ist also nicht sehr groß. Andererseits hat aber das Dioxyd bei dieser Temperatur einen Dampfdruck von bereits 21 mm. Steigert man die Temperatur der selenigen Säure soweit, daß ihre Tension 1 Atm. erreicht, so geht das Dioxyd schon in großen Mengen fort, denn seine Tension erreicht schon bei etwa 315° den Wert einer Atmosphäre. In diesem Sublimationsgebiete hängt die Tensionskurve ungemein stark von der Temperatur ab. Versucht man daher die selenige Säure durch Erhitzen zu entwässern, so müßte man bei ge-

¹⁾ B. 39, 694 [1906].