

Die von Michael und Conn unter sehr großen Vorsichtsmaßregeln ausgeführten Versuche kann man mit der Lösung schnell und völlig gefahrlos wiederholen. Wir prüften in einem vorläufigen Versuch die Reaktion der Lösung auf Ammoniak. Sie verläuft lebhaft unter Abscheidung fester, weißer Substanzen und teilweiser Reduktion. Bei den ersten, ohne besondere Vorsichtsmaßregeln angestellten Versuchen konnten wir ein Amid der Perchlorsäure nicht isolieren. Die feste Substanz besteht aus einem Gemisch von Ammoniumperchlorat, -chlorat und -chlorid.

Beim Zugeben organischer Substanzen zu der Lösung des Chlorheptoxyds in Tetrachlorkohlenstoff zeigen Verfärbung und Temperatursteigerung an, daß hier Reaktionen stattfinden.

Die Chlorheptoxyd-Lösungen gestatten sicherlich, eine ganze Reihe interessanter Umsetzungen auszuführen. Wir hoffen, namentlich der organischen Chemie ein wirksames Agens in handhabungssicherer und leicht darstellbarer Form durch unsere vorliegende kurze Untersuchung zugänglich gemacht zu haben.

68. Wilhelm Manchot: Über die Konstitution der Quecksilber-Verbindungen des Kohlenoxyds und des Äthylens (II).
[Mitteilung aus dem Anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1920.)

Kürzlich habe ich für das Mercurierungsprodukt des Kohlenoxyds die Formel $\text{CO, Hg(OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ aufgestellt¹⁾ im Gegensatz zu der Schöllerschen Strukturformel $\text{ClHg.COOC}_2\text{H}_5$, nach der eine mercurierte Ameisensäure vorliegt. Es war von vornherein nicht zu erwarten, daß Hr. Schöller die von ihm seit Jahren benutzte Formel zugunsten einer ganz neuartigen aufgeben werde, die von völlig anderen Gesichtspunkten aus²⁾, jedoch auch auf Grund langer und eingehender Beschäftigung mit den Mercurierungsvorgängen aufgestellt wurde. Es ist daher auch nicht der Zweck dieser Zeilen, Hrn. Schöller zu überzeugen, sondern zu verhindern, daß für den mit diesem Gegenstand nicht genau vertrauten Fachgenossen der Eindruck entsteht, als ob Schöller³⁾ der von mir vertretenen Auffassung wesentliche Einwände entgegengestellt hätte. Dies ist nicht der Fall,

¹⁾ B. 53, 984 [1920].

²⁾ A. 399, 123 [1918]; 417, 93 [1918]; 420, 170 [1920].

³⁾ B. 53, 2144 [1920].

und ich möchte darauf kurz eingehen, weil dies Gelegenheit gibt, einige wichtige Gesichtspunkte neu hervorzukehren, und weil diese Verbindung für die Weiterentwicklung unserer Vorstellungen von der Valenz und den primären Vorgängen bei der Entstehung chemischer Verbindungen ein besonderes Interesse bietet.

Was zunächst die eine Hauptstütze meiner Formel angeht, nämlich meine Beobachtung, daß Jodalkyle aus diesen Verbindungen quantitativ Kohlenoxyd abspalten, so weiß ihr Schöller nichts entgegenzusetzen. Seine Gegengründe stehen mit dieser Tatsache vielmehr in keinem Zusammenhang. Sie bestehen darin, daß durch Jod Chlor-ameisensäureester, durch Reduktion Ameisensäureester und durch Verseifung mit Alkali Kohlensäure und Quecksilber entstehen. Die dritte Reaktion ist ohne weiteres auch nach meiner Formel verständlich; im übrigen und überhaupt handelt es sich hier um eine prinzipielle Überlegung: Wenn die Abspaltung des Quecksilbers durch Agenzien erfolgt, welche ihrerseits ungesättigte Substanzen abzusättigen vermögen, so darf aus der Entstehung von gesättigten Verbindungen nicht geschlossen werden, daß schon die mercurierte Verbindung gesättigten Charakter hatte. Diesen meines Erachtens unzulässigen Schluß zieht aber Hr. Schöller. Nach meiner Auffassung bekommen die Zersetzungprodukte diesen gesättigten Charakter erst gleichzeitig mit der Abspaltung des Quecksilbers. Jod z. B. liefert mit CO , $\text{Hg}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ den Chlor-ameisensäureester und Quecksilberjodid. Das Chloratom muß nun nach beiden Auffassungen erst im Moment der Jod-Einwirkung vom Quecksilber an das Kohlenstoffatom hinüberwandern. Das Gleiche kann somit zwangslässig für das Äthoxyl angenommen werden. Denn allgemein beobachtet man, wo Jod auf Quecksilberverbindungen einwirkt, die Neigung des Quecksilbers, Jod zu binden und Sauerstoff abzustoßen. Es erklärt sich also nach meiner Formel glatt die Bildung von HgJ_2 und Chlor-ameisensäureester. Entsprechendes gilt für die Reduktion, bei welcher übrigens je nach den Versuchsbedingungen auch Kohlenoxyd auftritt¹⁾. Auch bei den anderen, von Schöller angeführten Beispielen (Einwirkung von Schwefelwasserstoff) handelt es sich um die gleiche prinzipielle Frage.

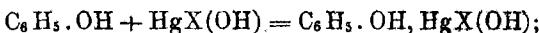
Es soll aber die Möglichkeit nicht überhaupt bestritten werden, daß nicht auch einmal die direkte Valenzbindung von HgCl einerseits und OC_2H_5 andererseits an die Kohlenstoffatome einer Doppelbindung vorkommen könnte, indem ein solches Gebilde zwar nicht das primäre, aber das erste faßbare Produkt der Mercurierung wäre. Von letz-

¹⁾ B. 46, 2875 [1913].

terer Art sind aber die in Rede stehenden Fälle alle nicht. Denn eine solche Verbindung, welche das Quecksilbersubstitutionsderivat einer gesättigten Verbindung wäre, müßte dann auch mit solchen Agenzien, die bloß einen Austausch des Quecksilberatoms gegen andere Atome oder Atomgruppen bewirken können, z. B. mit Jodalkyl oder Salzsäure, gesättigte Verbindungen liefern, statt wie hier Kohlenoxyd oder Äthylen.

Damit kommen wir zu der wichtigen Reaktion dieser Verbindungen mit Salzsäure. Die Abspaltbarkeit des Quecksilbers durch Salzsäure ist zwar für die mercurierten Verbindungen überhaupt charakteristisch, z. B. auch für die mercurierten Phenole (Dimroth), indessen werden doch die Kohlenoxyd- und Äthylein-Verbindungen mit ganz auffallender Leichtigkeit gespalten, indem sie schon in der Kälte selbst mit verdünnter Salzsäure stürmische Gasentwicklung zeigen. Andererseits besteht hier gar kein Widerspruch gegenüber dem Verhalten der mercurierten Phenole, wie in Ergänzung meiner letzten Veröffentlichung¹⁾ hier noch auszuführen ist. Die Mercurierung der Phenole erfolgt zweifellos in mehreren Phasen, nämlich:

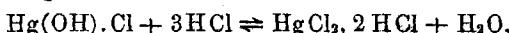
1. Anlagerung von basischem Quecksilbersalz an das Phenol:



2. intramolekulare Wasserabspaltung führt zum Ersatz eines Kernwasserstoffatoms durch Quecksilber:



Die letztere Reaktion ist umkehrbar, und die Reaktion von rechts nach links wird sehr begünstigt, sobald Salzsäure hinzukommt, weil letztere den im Gleichgewicht links auftretenden Bestandteil zerstört, indem sie das Quecksilber aus ihm herausreißt. Letzteres beruht, wie ich früher gefunden habe²⁾, auf der Reaktion



d. h. auf der großen Affinität des Quecksilberchlorids zum Chlorwasserstoff, welche letztere also das treibende Moment bei dieser Zersetzung ist.

Gerade diese von Schöller angeführte Spaltbarkeit der mercurierten Phenole durch Salzsäure enthält endlich auch einen wichtigen Einwand gegen seine eigene Strukturformel. Das mercurierte Phenol $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{HgX}$ liefert nämlich mit Salzsäure bekanntlich Phenol, d. h. eine Verbindung, in welcher Wasserstoff an der Stelle des Quecksilberatoms steht. Also müßte die Verbindung $\text{Cl}\cdot\text{Hg}\cdot\text{COOR}$ Ameisensäureester liefern, anstatt, wie es wirklich und

¹⁾ Manchot und Bössenecker, A. 421, 331 [1920].

²⁾ A. 420, 179 [1920].

quantitativ der Fall ist, Kohlenoxyd, letzteres im Einklang mit der Zersetzung durch Jodalkyl und beides im Einklang mit der Formel $\text{CO}, \text{Hg}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}$.

Die von Schöller gemachten Einwände sind also sämtlich in gar keiner Weise imstande, die von mir aufgestellte Konstitutionsformel zu erschüttern.

Berichtigungen:

Jahrg. 53, Heft 9, S. 1796, 88 mm v. o. lies: cyclohexanons statt: cyclohexans.

Jahrg. 53, Heft 9, S. 1797, Tabelle 52 mm v. o. lies: Benzoylverbindung statt: brom-camphersulfossaures Salz.

Jahrg. 53, Heft 9, S. 1802, 28 mm v. o. lies: Schmp. 108°.

» » » » 1806, 35 » » ist einzuschalten:

5. Herstellung von *trans*-1-Amino-*cis*-2.4.5-trimethyl-cyclohexan.

Zur Herstellung dieser Base werden 15 g *cis*-2.4.5-Trimethyl-cyclohexanon-Oxim mit Natrium (4-fache Menge des berechneten) in äthylalkoholischer Lösung reduziert und das entstandene Amin nach der Isolierung mit Wasserdampf über das bei 187.5° schmelzende Pikrat gereinigt. Die Base erstarrt bei langsamem Erkalten zu zentimeterlangen Nadeln.

Jahrg. 54, Heft 2, S. 303, 163 mm v. o. (unterste Textzeile) lies: *vic.* und *asymm.* Form).