

petroleum umkrystallisiert wurde. Die Verbindung war dann farblos und schmolz bei  $194^0$ .

0.2043 g Sbst.: 0.1384 g AgCl.

$C_{26}H_{33}NCl_2$ . Ber. Cl 16.9. Gef. Cl 16.8.

Die Autoren möchten auch an dieser Stelle den Imperial Chemical Industries Ltd. ihren Dank aussprechen für eine finanzielle Unterstützung, durch welche ein Teil der Kosten dieser Untersuchung bestritten werden konnte.

### 61. H. Hock und H. Stuhlmann: Über die Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Eisenpentacarbonyl (II. Mitteil.).

[Aus d. Institut für Kohlechemie an d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 2. Januar 1929.)

In unserer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> haben wir die Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Eisenpentacarbonyl beschrieben, wobei je nach den gewählten Versuchs-Bedingungen zwei verschiedene Verbindungen erhalten werden konnten. Durch näheren Verfolg der schon damals auch mit anderen Quecksilbersalzen angestellten Versuche konnten wir zu weiteren Verbindungs-Typen gelangen und gleichzeitig damit ein umfassenderes Bild der obwaltenden Verhältnisse gewinnen.

Hierbei hat sich insbesondere die interessante Tatsache gezeigt, daß man, ausgehend vom Eisenpentacarbonyl, unter gewissen Bedingungen zu einem Körper  $Fe(CO)_4Hg$  gelangen kann, den wir als Eisentetracarbonyl-quecksilber bezeichnen wollen, und der sich seinerseits als geeignetes Ausgangsmaterial zur Herstellung verschiedener Verbindungsreihen erwiesen hat.

#### Einwirkung von Mercurisulfat auf Eisenpentacarbonyl.

Läßt man auf 1 Mol. Mercurisulfat, das man zwecks Vermeidung der Abscheidung von basischem Salz in etwa 10-proz. Schwefelsäure gelöst hat, 1 Mol. Carbonyl unter Umschütteln einwirken, so scheidet sich unter erheblicher Gasentwicklung bei Zimmer-Temperatur alsbald ein dunkelgelb bis braungelb gefärbter Niederschlag ab. Man filtriert und wäscht zunächst einige Male mit verd. Schwefelsäure, alsdann mit Aceton und trocknet im Vakuum. Die so behandelte Substanz, die mit Bezug auf das Carbonyl in etwa 85-proz. Ausbeute erhalten wurde, ist nicht ganz rein, sondern enthält, wie sich bei der Analyse gezeigt hat, noch etwa 1.2 %  $SO_4$ . Durch 2–3-maliges Waschen mit etwa  $\frac{2}{1}$ -n. Salzsäure und nachfolgend mit Wasser und Aceton gelingt es jedoch, den offenbar auf das Vorhandensein geringer Mercurisulfat-Mengen zurückzuführenden  $SO_4$ -Gehalt zu entfernen und so den Körper analysenrein zu erhalten. Auch beim längeren Schütteln des Mercurisulfates in Aceton bzw. Alkohol mit Carbonyl gelangt man zu der gleichen Verbindung.

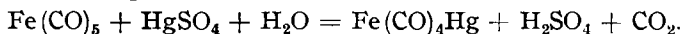
$Fe(CO)_4Hg$ . Ber. Fe 15.2, CO 30.4, Hg 54.4. Gef. Fe 15.2, CO 30.4, Hg 53.9.

Der Körper fällt bei den genannten Darstellungsmethoden so klein-kristallin an, daß Krystallformen nicht zu erkennen sind. Versuche, ihn aus

<sup>1)</sup> B. 61, 2097 [1928].

Lösungsmitteln, wie beispielsweise Wasser, verd. Säuren, Aceton, Alkohol, Äther, Pyridin, Nitro-benzol, Eisessig usw., umzukrystallisieren, führten zu keinem Ergebnis, da er sich praktisch darin als unlöslich erwiesen hat.

Der Reaktionsverlauf der Einwirkung des Mercurisulfates auf Carbonyl vollzieht sich in folgendem Sinne:



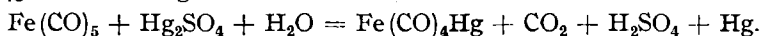
Es wurden 4.0165 g Carbonyl mit etwa 7.2 g Sulfat in der angegebenen Weise zersetzt, wobei im Kaliapparat 0.9096 g  $\text{CO}_2$  aufgefangen wurden, während die Theorie 0.902 g verlangt, also gefunden 100.8% der Theorie.

Beim Erhitzen zersetzt sich die Verbindung schon bald (von ca. 150° an) und liefert bei Luft-Ausschluß metallisches Eisen, Quecksilber und außerdem 4 Mol. Kohlenoxyd, wie durch einen quantitativen Zersetzungsversuch festgestellt wurde.

Angewandt: 0.1119 g  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$ .

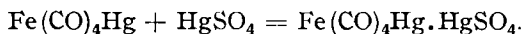
Gef.  $\text{CO}$  31.2 ccm (22°, 715 mm). Ber.  $\text{CO}$  30.4, g.f.  $\text{CO}$  30.4.

Auch beim Schütteln von Mercurosulfat mit Eisenpentacarbonyl in wäßriger Suspension wird  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$  erhalten; dabei wird außerdem elementares Quecksilber abgeschieden:



Die Verbindung  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$  ist gemäß ihrer Bildungsweise als Eisenpentacarbonyl aufzufassen, in welchem eine CO-Gruppe durch Quecksilber ersetzt worden ist. Schon bei der Bildung fällt das ausgesprochen hydrophobe Verhalten des Körpers auf. Trotz seines relativ hohen spezif. Gewichtes schwimmt er auf der Oberfläche und scheidet sich in vollkommen trockenem Zustande auf der wäßrigen Flüssigkeit ab. Hervorzuheben ist seine große Beständigkeit gegen verd., nicht oxydierend wirkende Mineralsäuren; selbst konz. Salzsäure scheint beim Kochen nicht einzuwirken. Durch konz. Salpetersäure hingegen erfolgt momentan Zersetzung und Lösung unter heftiger Gasentwicklung.

Unter Veränderung löslich ist das Eisentetracarbonylquecksilber ferner in verschiedenen Mercurisalz-Lösungen, denen gegenüber sein Verhalten sehr interessant ist. Bereits bei der Darstellung hat sich gezeigt, sofern man auf 1 Mol. Carbonyl 2 Mol. Mercurisulfat einwirken läßt, daß nach erfolgter Bildung des Eisentetracarbonylquecksilbers die Reaktion, wenn auch langsam, in folgendem Sinne weitergeht:

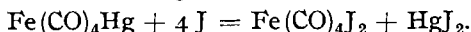


Die sich abscheidende Molekülverbindung (ganz analoge Doppelverbindungen lassen sich auch mit anderen Mercurisalzen, wie Quecksilberbromid, -jodid, acetat usw. darstellen), auf die wir im Nachfolgenden noch zurückkommen werden, wird hierbei in sehr gut ausgebildeten Krystallen erhalten, die sich in Wasser in beträchtlichem Umfange zu lösen vermögen.

Versetzt man das  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$  mit verd. Schwefelsäure und leitet Schwefelwasserstoff ein, so erfolgt, wie zu erwarten war, mangels Vorhandensein von Hg-Ionen keine Bildung von Quecksilbersulfid.

Von Interesse ist auch die Einwirkung von Jod, in Äther, Pyridin oder Schwefelkohlenstoff gelöst. Während in absol. Äther die Reaktion oftmals erst nach Ablauf von 1 oder 2 Stdn. eintritt, erfolgt in Schwefelkohlenstoff

unter Verschwinden der violetten Jodfarbe schon alsbald vollständige Umsetzung nach folgender Gleichung:



Bei der Reaktion ist keine Gasentwicklung zu beobachten. Das gebildete Quecksilberjodid scheidet sich zum größten Teil in Form roter Krystalle ab, die im Vakuum abgedampfte Restlösung ergibt größtenteils  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ .

Auch bei Zugabe einer für die Erfüllung der obigen Reaktionsgleichung ungenügenden Jodmenge vollzieht sich die Reaktion in diesem Sinne, wobei naturgemäß unangegriffenes  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$  verbleibt.

Auch bei der Einwirkung von Jod auf das unten noch näher zu behandelnde  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg} \cdot \text{HgSO}_4$  und ebenso auf  $\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot \text{Hg}_2\text{Cl}_2$  in Schwefelkohlenstoff tritt nach ca. 12 Std. Umsetzung in der Weise ein, daß sich das  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$  bildet und außerdem  $\text{HgJ}_2$  und  $\text{HgSO}_4$  (bzw.  $\text{HgCl}_2$ ).

Das gebildete  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$  wurde auf Grund seiner Krystallform und seinen sonstigen Eigenschaften (Zersetzung beim Erwärmen mit Wasser in  $\text{FeJ}_2$  und  $\text{CO}$ ) identifiziert, besonders charakteristisch ist nach Hieber und Bader<sup>2)</sup> sein Nachweis mit Pyridin, wobei unter Bildung von  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Pyr}_2\text{J}_2$  und  $\text{CO}$ -Entwicklung zuerst eine Grünfärbung auftritt und bei Pyridin-Überschuß und weiterer Einwirkungsdauer schließlich unter Entbindung der restlichen Kohlenoxyd-Mengen  $(\text{FePyr}_6)\text{J}_2$  als Endprodukt entsteht. Die Bildung der letztgenannten Verbindung kann man am schönsten beobachten, wenn man das  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$  sich mit Jod in Pyridin umsetzen läßt. Man beobachtet tiefe Grünfärbung und sofortige starke Gasentwicklung, die auf die Zersetzung von Carbonyl-Pyridin-Jodid hinweist. Nach einigem Stehen scheiden sich aus dem Pyridin schöne, schwach gelbliche Krystalle aus, die auf Grund des mikroskopischen Befundes als  $(\text{FePyr}_6)\text{J}_2$  anzusprechen sind.

Analog der Reaktion von Jod auf Eisentetracarbonylquecksilber vollzieht sich auch die Einwirkung von in Petroläther gelöstem Brom, die allerdings unter gewöhnlichen Temperatur-Verhältnissen von einer teilweisen Zersetzung des gebildeten  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$  begleitet ist. Will man die analoge Umsetzung mit Chlor vornehmen, so leitet man am besten über die in einem Schiffchen befindliche Substanz einen durch konzentrierte Schwefelsäure getrockneten Chlorstrom, wobei sich das entstandene Eisentetracarbonylchlorid nachweisen läßt.

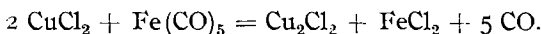
Ausgehend von dem Gedanken, daß es möglich sein würde, aus dem  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$  durch geeignete Umsetzungen bzw. Agenzien das Quecksilber herauszunehmen und auf diesem Wege zum  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  (das, wenn es monomolekular angefallen wäre, sich natürlich sofort zum grünen Tetracarbonyl polymerisiert hätte) zu gelangen, wurde das  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$  mit einer äquimolekularen Menge  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$  in den verschiedensten Lösungsmitteln und unter den verschiedensten Bedingungen versetzt. Außer leicht erklärbaren Zersetzungen wurden aber keinerlei Resultate erzielt, die auf das Auftreten von Eisentetracarbonyl hindeuteten.

Wasserstoffsuperoxyd greift das Eisentetracarbonylquecksilber alsbald an, ebenso zersetzt eine acetonsche Kaliumpermanganat-Lösung. Durch Pyridin wird es, selbst beim Kochen, in keiner Weise verändert.

Der Erwähnung bedarf auch noch die Einwirkung einer acetonschen Lösung von Kupferchlorid, und zwar hauptsächlich aus dem Grunde,

<sup>2)</sup> B. 61, 1717 [1928].

weil sich gezeigt hat, daß Eisenpentacarbonyl mit einer solchen Lösung ganz analog in Reaktion tritt. Versetzt man nämlich eine acetonische Lösung von Eisenpentacarbonyl mit acetonischer Kupferchlorid-Lösung (1 Mol. Carbonyl auf mehr als 2 Mol. Chlorid), so beobachtet man zunächst für ganz kurze Zeit die Bildung eines rötlich-gelben Niederschlags, worauf sofort heftige Gasentwicklung unter Bildung von sich abscheidendem Kupferchlorür erfolgt:

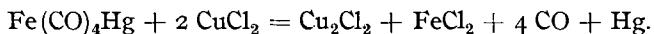


Daß die Umsetzung in ihrem zweiten Stadium in diesem Sinne vor sich geht, wurde durch einen quantitativ vorgenommenen Zersetzungsversuch, bei dem die entwickelte Kohlenoxyd-Menge bestimmt wurde, bestätigt: in Aceton gelöstes Carbonyl (0.0685 g) wurde mit 0.274 g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , gleichfalls in Aceton gelöst, im Kohlensäure-Strom zersetzt und das entwickelte Gas über Kalilauge aufgefangen.

Ber. CO 39.1 ccm (0°, 760 mm). Gef. CO 35.75 ccm (0°, 760 mm).

Gefunden wurden also 91.5 % d. Th. Auch in Äther geht diese Reaktion, wenn auch langsamer, von statten.

Läßt man eine acetonische Kupferchlorid-Lösung in der Wärme auf Eisentetracarbonylquecksilber einwirken, so erfolgt die Reaktion in analogem Sinne wie beim Pentacarbonyl:



Das gebildete Quecksilber scheidet sich jedoch nicht als solches ab, sondern reagiert weiterhin mit Kupferchlorid unter Bildung von Quecksilberchlorid und der entsprechenden Menge Kupferchlorür.

Auch die bereits erwähnte Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd bzw. acetonischer Permanganat-Lösung ist sowohl für das Eisentetracarbonylquecksilber, wie auch für Eisenpentacarbonyl charakteristisch, indem sie beide Male zu einem vollständigen Abbau führt. Es mag in diesem Zusammenhange noch erwähnt werden, daß sich bei der Oxydation des Eisenpentacarbonyls mit acetonischer Permanganat-Lösung die Bildung von Eisentetracarbonyl, allerdings in ganz untergeordnetem Maße, nachweisen ließ.

#### Einwirkung von Eisentetracarbonylquecksilber auf Mercurisulfat.

Schüttelt man eine schwach schwefelsaure, wäßrige Lösung von Mercurisulfat mit  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$ , so verschwindet die bräunlichgelbe Farbe des letzteren nach und nach, und es erscheinen nach vorübergehender Auflösung hellgrünliche, gut ausgebildete Krystalle in der Flüssigkeit, die sich, wie der analytische Befund gezeigt hat, als  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg} \cdot \text{HgSO}_4$  erwiesen. Man kann die Verbindung auch direkt erhalten, sofern man auf Pentacarbonyl einen Überschuß von Mercurisulfat in schwach schwefelsaurer Lösung einwirken läßt, wobei sich allerdings intermediär  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$  abscheidet. Nach dem Abfiltrieren der Krystalle enthalten diese meistens noch etwas  $\text{HgSO}_4$ , das sich indessen durch häufiges Waschen mit schwach schwefelsaurem Wasser und schließlich mit reinem Wasser entfernen läßt; allerdings gehen hierbei auch erhebliche Mengen der Doppelverbindung in Lösung.

[  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg} \cdot \text{HgSO}_4$ . Ber. Fe 8.4, Hg 60.2,  $\text{SO}_4$  14.4, CO 16.8.  
Gef. „ 8.2, „ 60.15, „ 14.5, „ 16.8.

Das Sulfat ist leicht löslich in verd. Schwefelsäure und ebenso ziemlich löslich in Wasser. Es krystallisiert in prismatischen, gestreckten Krystallen von makroskopisch gelblich-grünlicher Farbe, welche unter dem Mikroskop bei 1 Nicol merklichen Pleochroismus zeigen. (Parallel der Schwingungsrichtung des unteren Nicols deutlich gelblichgrün; senkrecht dazu farblos). Bei gekreuzten Nicols löschen sie gerade aus. Im konvergent polarisierten Licht erweisen sie sich optisch zweiachsig. Demnach gehören sie zum rhombischen Krystallsystem.

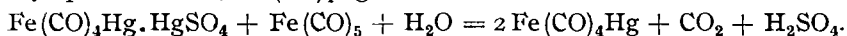
Aus der angesäuerten wäßrigen Lösung fällt mit Schwefelwasserstoff Quecksilbersulfid. Versetzt man die schwach schwefelsaure, wäßrige Lösung mit Salzsäure oder Natriumchlorid, so erfolgt sofort Bildung und Abscheidung des früher (I. c.) beschriebenen  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Auf analoge Weise kann man mit Brom- bzw. mit Jodwasserstoff oder deren Alkalisalzen die entsprechende Brom- bzw. Jodverbindung herstellen.

Auf Zusatz von verd. Salpetersäure zum Sulfat erhält man zunächst eine klare Lösung, dann setzt plötzlich starke Gasentwicklung ein, wobei sich intermediär elementares Quecksilber schwarz abscheidet, das aber alsbald wieder in Lösung geht. Es ist wahrscheinlich, daß sich zunächst ein  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg} \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  bildet, primär zerfallend in  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ , CO und Hg, besonders unter dem Einfluß der freien Salpetersäure.

Auch das Sulfat ist für sich in wäßriger, zumal saurer Lösung oder Suspension, nicht allzu beständig; bei längerem, mehrtägigem Stehen tritt Zersetzung ein unter Bildung von Ferrosulfat, metallischem Quecksilber und Kohlenoxyd. Dieser Zerfall vollzieht sich sehr rasch bei Siedetemperatur, d. h. beim Kochen mit Wasser.

0.1521 g  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg} \cdot \text{HgSO}_4$  mit Wasser im Kohlensäure-Strom gekocht, CO über Kalilauge aufzufangen; erhalten 20.50 ccm CO bei 0° und 760 mm, ber. 20.5 ccm CO, demnach gef. 100% der Theorie.

Schüttelt man das Sulfat in wäßriger oder schwach saurer Lösung oder Suspension mit Eisenpentacarbonyl, so erhält man das Eisentetracarbonylquecksilber,  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$ :



Mit Rücksicht auf diese sehr rasch erfolgende Umsetzung dürfte es als wahrscheinlich gelten, daß das in Lösung befindliche Eisentetracarbonylquecksilber-Mercurisulfat in geringem Umfange in Eisentetracarbonylquecksilber und Mercurisulfat gespalten ist:

#### Einwirkung von Eisentetracarbonylquecksilber auf Quecksilberhalogenide.

Schüttelt man Mercuribromid, in Methylalkohol gelöst, längere Zeit mit  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$ , so erhält man das  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg} \cdot \text{HgBr}_2$ .

Ber. Fe 7.6. Gef. Fe 7.7.

Das Bromid erscheint unter dem Mikroskop in langen, spindelförmigen, farblosen Nadeln, die bei gekreuzten Nicols gerade und symmetrisch auslösen. Achsenbilder konnten bisher nicht festgestellt werden (vermutlich rhombisch).

Analog läßt sich auch das Jodid,  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg} \cdot \text{HgJ}_2$ , in methylalkoholischer Lösung herstellen.

Ber. Fe 6.8. Gef. Fe 6.8.

Beim Erhitzen spaltet dieser Körper Quecksilberjodid ab. Er stellt ein orangefarbenes Pulver dar, welches unter dem Mikroskop aus einzelnen, z. T. gut ausgebildeten Krystallen von gelblicher Farbe zusammengesetzt erscheint. Der Form nach zeigen diese Krystalle rhombischen Habitus, offenbar Kombinationen von (110) (100) (011) und (110) (100) (001). Bei gekreuzten Nicols wurde nur gerade Auslöschung beobachtet. Der Nachweis der optischen Zweiachsigkeit gelang bisher nicht eindeutig, jedoch besteht die Wahrscheinlichkeit, daß die Substanz dem rhombischen Krystallsystem zuzuweisen ist.

Schüttelt man schließlich Sublimat in wäßriger Lösung mit dem Eisentetracarbonylquecksilber, so erhält man das früher (l. c.) von uns beschriebene Chlorid, das wir als  $\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot \text{Hg}_2\text{Cl}_2$  formuliert haben.

Sowohl das Chlorid als auch die übrigen Halogenide reagieren in schwefelsaurer wäßriger Suspension nicht mit Schwefelwasserstoff, was zu dem Schlusse zwingt, daß kein ionogenes Quecksilber vorhanden ist, im Gegensatz zum  $\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot \text{Hg} \cdot \text{HgSO}_4$  (s. o.). Die Bildung der Halogenide kann nach Vorstehendem zwar ganz analog derjenigen des Sulfates erfolgen, aber die bekanntlich bereits bei dem Quecksilberchlorid usw. sehr geringe elektrolitische Dissoziation ist in den Carbonyl-Doppelverbindungen offenbar vollkommen verschwunden. Man kann daher geneigt sein, für die Halogenide anstatt der Formulierung  $\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot \text{Hg} \cdot \text{HgX}_2$  die von uns schon früher für das Chlorid gewählte Formulierung  $\text{Fe}(\text{CO}) \cdot \text{Hg}_2\text{X}_2$  anzunehmen. In diesem Zusammenhange muß noch darauf hingewiesen werden, daß man aus Eisenpentacarbonyl und Quecksilberchlorid in wäßriger Lösung, ganz unabhängig von dem Verhältnis der beiden Komponenten, stets die Verbindung  $\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot \text{Hg}_2\text{Cl}_2$  erhält, d. h. das Eisentetracarbonylquecksilber  $\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot \text{Hg}$  läßt sich auf diesem Wege nicht herstellen, ebenso wenig durch Behandeln von  $\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot \text{Hg}_2\text{Cl}_2$  mit weiteren Mengen von Eisenpentacarbonyl. In diesem Punkte ist sonach ein charakteristischer Unterschied gegenüber dem Eisentetracarbonylquecksilber-Mercurisulfat  $\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot \text{Hg} \cdot \text{HgSO}_4$  festzustellen, das, wie oben erwähnt, sehr leicht in diesem Sinne reagiert.

Zu der Formulierung der Eisentetracarbonylquecksilber-Mercurihalogenide nach dem Schema  $\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot \text{Hg} \cdot \text{HgX}_2$  könnte man jedoch insofern geneigt sein, als damit ein Analogon zu der früher von uns beschriebenen Anlagerungsverbindung  $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot \text{HgCl}_2$  gegeben wäre<sup>3)</sup>. Im erstgenannten Falle würde es sich so um die Anlagerung von Mercurihalogenid an ein teilweise substituiertes Eisenpentacarbonyl handeln.

Ebenso wie das  $\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot \text{Hg}$  werden auch die Halogenide  $\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot \text{Hg} \cdot \text{HgX}_2$  durch Wasserstoffsperoxyd langsam bereits bei gewöhnlicher Temperatur, schneller jedoch beim Erwärmen, aufgespalten.

Auf die Schwerlöslichkeit der Halogenide, speziell des Chlorids (s. o.), wurde bereits früher hingewiesen. Am größten scheint noch die Löslichkeit des  $\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot \text{Hg}_2\text{Cl}_2$  in Aceton zu sein, woraus sich die in wäßriger Lösung dargestellte Substanz unter Erhalt sehr gut ausgebildeter Krystalle umkrystallisieren läßt. Die Löslichkeit wurde hierbei mit etwa 0.55 g in 100 ccm Aceton bei 23° festgestellt.

<sup>3)</sup> B. 61, 2097 [1928].

Unsere Versuche über die Einwirkung von Quecksilbersalzen und sonstigen Metallsalzen auf Metallcarbonyle werden fortgesetzt. Schon heute möchten wir mitteilen, daß das Mercuriacetat,  $\text{Hg}(\text{O}.\text{OC}.\text{CH}_3)_2$ , sich in seinem Verhalten zum Eisenpentacarbonyl eng an das Mercurisulfat anlehnt. Das Mercuriacetat liefert mit Eisenpentacarbonyl zunächst ebenfalls das Eisentetracarbonylquecksilber, das sich mit überschüssigem Acetat zur Doppelverbindung  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}.\text{Hg}(\text{O}.\text{OC}.\text{CH}_3)_2$  umsetzt.

Hr. Dipl.-Ing. Buschendorf war so liebenswürdig, uns bei der Feststellung der kristallographischen Angaben behilflich zu sein, wofür wir ihm auch an dieser Stelle verbindlichst danken. Die I.-G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen, stellte uns wiederum in dankenswerter Weise das benötigte Carbonyl zur Verfügung.

## 62. Erik Hägglund: Über den Einfluß von Bisulfit-Lösungen auf Zuckerarten bei höherer Temperatur.

(Eingegangen am 28. Dezember 1928.)

In einer vorhergehenden Arbeit<sup>1)</sup> wurde über den Einfluß von Zuckerarten auf die Stabilität von Bisulfit-Lösungen festgestellt, daß Zucker den Zerfall von Bisulfit in Sulfat und Schwefel beschleunigt. Der Zucker-Gehalt ging gleichzeitig stark zurück. Gerade diesem Umstand haben wir jetzt unsere Aufmerksamkeit geschenkt, und in der Tat glauben wir dadurch den Reaktions-Mechanismus der betreffenden Umsetzung aufgeklärt zu haben.

Die starke Abnahme der Reduktion konnte a priori auf verschiedene Ursachen zurückzuführen sein. Zunächst war in Betracht zu ziehen, daß der Zucker in ähnlicher Weise abgebaut wird, wie beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren unter Druck. Bei näherer Überlegung erschien dies aber kaum möglich, da die Acidität der Bisulfit-Lösungen so gering war. Eine Zersetzung dieser Art ist auch mit einer Dunkelfärbung der Lösung verbunden, was wir aber hier nicht beobachteten.

Es war ferner in Erwägung zu ziehen, ob der Zucker unter den vorliegenden Bedingungen in nicht oder schwach reduzierende polymere Zucker überginge. Um festzustellen, ob solche Reversionsprodukte vorhanden waren, wurden die Bisulfit-Lösungen direkt oder nach erfolgter Vergärung unter verschiedenen Bedingungen mit Salzsäure erhitzt. In keinem Falle konnten wir eine Zunahme der Reduktionskraft der Lösung, was auf die Anwesenheit von Reversions-Zuckern hätte schließen lassen, feststellen.

Daß unter den angegebenen Verhältnissen der Zucker zu dem entsprechenden Alkohol reduziert wird, erschien von vornherein unwahrscheinlich. Beim Erhitzen von Glucose hätten wir in dem Falle Sorbit zu erwarten, auf welchen wir aber vergeblich fahndeten.

Es blieb nur die Möglichkeit übrig, daß der Zucker oxydiert wird. Dies erschien zwar recht merkwürdig, da, soviel bekannt, bis jetzt niemals gefunden worden ist, daß Bisulfit-Lösungen auf organische Verbindungen

<sup>1)</sup> B. 62, 84 [1929].