

707. Ernst Erdmann: Notiz über eine Verbindung von
Mesityloxyd mit Quecksilberchlorid.

[Mittheilung aus dem Univers.-Laborat. für angewandte Chemie in Halle a/S.]

(Eingegangen am 24. November 1904.)

R. Willstätter und R. Pummerer beschreiben in ihrer Veröffentlichung: Zur Kenntniss des Pyrons¹⁾, eine Verbindung von Pyron und Quecksilberchlorid. Es scheint mir nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, dass auch das Mesityloxyd eine wohlcharakterisirte Verbindung mit Quecksilberchlorid liefert.

Diese Beobachtung wurde von mir im Jahre 1898²⁾ gemacht; da zu jener Zeit stickstofffreie, organische Verbindungen des Quecksilberchlorids noch wenig bekannt waren, interessirte mich jene Doppelverbindung, und ich habe sie damals in grösserer Menge dargestellt und analysirt.

100 g Quecksilberchlorid werden in 1 L heissem Wasser gelöst und in die auf 40° abgekühlte Lösung 25 g Mesityloxyd eingerührt. Sehr bald beginnt die Krystallisation der in voluminösen Nadeln sich ausscheidenden Verbindung, welche nach 3 Stunden abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen, auf Thon und schliesslich im Vacuumexsiccator getrocknet wurde. Ausbeute 95 g.

Die Verbindung lässt sich ohne Veränderung aufbewahren (ich habe ein 6 Jahre altes Präparat in meiner Sammlung); sie löst sich leicht auf in der doppelten Menge heissen Alkohols und krystallisirt daraus in weissen Nadelchen, sie löst sich auch in Aether und in etwa 8 Th. warmem Wasser, zersetzt sich aber beim Kochen mit Wasser unter Verflüssigung. Bedeutend schwerer löslich als in Wasser ist sie in Sublimatlösung; bei der oben gegebenen Vorschrift zur Darstellung ist daher ein Ueberschuss an Quecksilberchlorid angewandt worden. Die trockne Verbindung hat keinen Schmelzpunkt; bei höherer Erhitzung sublimirt sie unter Zersetzung. Die Zusammensetzung ist $C_6H_{10}O \cdot HgCl_2$.

0.5088 g. Subst.: 0.3944 g AgCl.

$C_6H_{10}O \cdot HgCl_2$. Ber. Cl 19.21. Gef. Cl 19.16.

Aus Methyl-heptenon, $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, konnte eine ähnliche Quecksilberverbindung nicht erhalten werden; ebenso wenig addirt Cineol unter den obigen Bedingungen Quecksilberchlorid, trotz der basischen Eigenschaften des Cineols.

A. Baeyer und V. Villiger²⁾ haben der Anschauung Ausdruck gegeben, dass doppelte Kohlenstoffbindungen, die sich in der Nachbar-

¹⁾ Diese Berichte 37, 3740 [1904]. ²⁾ Diese Berichte 34, 2684 [1901].

schaft basischen Sauerstoffs befinden, einen verstärkenden Einfluss auf die Basicität der Substanz ausüben. Die Fähigkeit, Salze zu addiren, scheint aber nicht von der Basicität, mindestens nicht von dieser allein abzuhängen. Offenbar ist es speciell die im Mesityloxyd, im Pyron, in der Chelidonsäure¹⁾, nicht aber im Methylheptonon und nicht im Cineol vorhandene Gruppe $\text{CO}\cdot\text{CH}$ ·, welche jene Additionsfähigkeit begünstigt.

Damit stimmt überein, dass auch Zimmtaldehyd beim Schütteln mit concentrirter Sublimatlösung sofort zu einer voluminösen Krystallmasse erstarrt. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in seidenglänzende Nadeln, welche von stud. F. Patzschke analysirt wurden.

0.5226 g Sbst.: 0.2985 HgS und 0.3625 AgCl.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}\cdot\text{HgCl}_2$. Ber. Hg 49.6. Gef. 49.2.

» Cl 17.5, » 17.1.

Demnach vereinigt sich auch in diesem Falle das Quecksilberchlorid in molekularer Menge mit der organischen Verbindung.

708. Alfred Stock und Werner Siebert: Zur Darstellung des gelben Arsens.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. November 1904.)

Die Existenz einer gelben Arsenmodification wurde im Jahre 1867 von Bettendorf²⁾ erkannt, als er Arsendämpfe schnell abkühlte. Er und Andere, die seine Versuche wiederholten, erhielten dabei nur ganz geringfügige Mengen des interessanten Körpers; das meiste Arsen schlägt sich wegen der Unbeständigkeit der gelben Form schwarz nieder. Lösungen des gelben Arsens in Schwefelkohlenstoff sind viel beständiger; Erdmann und von Unruh³⁾ hatten den glücklichen Gedanken, durch Condensation von Arsendampf in Schwefelkohlenstoff zunächst eine Lösung darzustellen, aus welcher dann durch starke Abkühlung krystallisirtes gelbes Arsen zu erhalten ist. Aber auch bei ihrer Methode geht ein erheblicher Theil des verdampften Arsens wieder in die schwarze Form über.

Der nachstehend beschriebene Apparat erlaubt, ohne Anwendung eines Lösungsmittels schwarzes Arsen — zunächst allerdings nur in

¹⁾ Eine Quecksilberchlorid-Verbindung des Chelidonsäurediäthylesters wurde ebenfalls von Willstätter (loc. cit.) dargestellt.

²⁾ Ann. d. Chem. 144, 110 [1867].

³⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 32, 437 [1902].