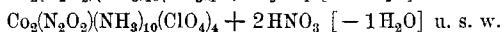
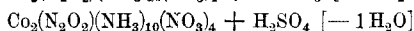
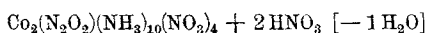


Es wurden z. B. die Säuresalze:



isolirt.

Die Isomerieerscheinung der Pentamminnitrosokobaltverbindungen hat qualitativ Aehnlichkeit mit dem Auftreten isomerer Quecksilberverbindungen aus Terpeneol und Dimethylheptenol.

## Einwirkung von Mercurisalzen auf ungesättigte Alkohole und Oxime;

von *Julius Sand* und *Fritz Singer*.

Die Einwirkung von Mercurisalzen auf das käufliche Terpeneol vom Schmelzpt.  $35^\circ$  haben wir schon an anderer Stelle<sup>1)</sup> beschrieben. Wir erhielten im Wesentlichen nebeneinander

Quecksilbercineolsalze und

Quecksilber-trans-terpinalsalze.

Das Jodid der zweiten Reihe wurde in zwei verschiedenen isomeren Formen isolirt. Die Verschiedenheit der beiden Quecksilber-trans-terpinjodide hatten wir so erklärt, dass wir cis-trans-Isomerie am Hexamethylenringe annahmen, und nur in diesem Punkte bedarf unsere damalige Mittheilung der Ergänzung. Eine Isomerieerscheinung, die derjenigen der beiden Quecksilber-trans-terpinjodide vollkommen ähnlich war, trafen wir nämlich in der Folge auch bei vier Substanzen an, die den Hexamethylenring nicht enthalten. Es ist in der einleitenden Mittheilung auseinandergesetzt worden, wie diese drei Isomeriefälle sich von einem Gesichtspunkte aus erklären lassen. Eine bestimmte Eigenschaft des Quecksilberatoms, die Fähigkeit zur Complexbildung, bewirkt die „anorganische“ Isomerie der beiden

<sup>1)</sup> J. Sand und F. Singer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 3170 (1902).

Quecksilber-trans-terpinjodide, die der unten zu beschreibenden beiden Quecksilberdimethylheptandioljodide und die der beiden Quecksilberdimethylheptenoxydjodide.

Bei der Einwirkung von Mercurisalzen auf Terpeneol hatten wir die Bildung eines Sauerstoff-Kohlenstoffsechsrings beobachtet (Hg-Cineolsalze). Derselbe Pentamethylenoxydring tritt bei der Mercurisalzaddition an ein synthetisch dargestelltes Dimethylheptenol auf, und ganz analog entsteht ein quecksilbersubstituierter Tetrahydrofuranring, wenn man Mercurisalz auf einen aus Allylacetone und Brommagnesiumäthyl dargestellten Alkohol, auf Äthylhexenol einwirken lässt.

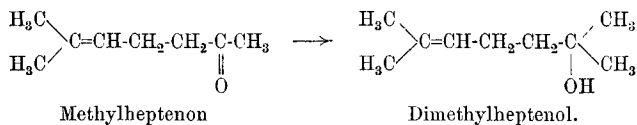
Eine ganz analoge Sauerstoffcondensation ist es, die bei der Einwirkung von Mercurisalz auf die ungesättigten Oxime des Allylacetons und des Methylheptenons zur Bildung eines sechsgliedrigen, bezw. siebengliedrigen, hydrirten *Isoxazolrings* führt.

Im Folgenden beschreiben wir die Mercuriverbindungen der einzelnen Alkohole und Oxime.

### Ungesättigte Alkohole.

#### *Dimethylheptenol.*

Es wurde nach einem ungesättigten Alkohol gesucht, bei dem Doppelbindung und Hydroxyl dieselbe Lagenbeziehung aufweisen sollten, wie beim Terpeneol. Ein derartiger Alkohol wurde in reiner Form aus Methylheptenon und Jodmagnesiummethyl nach dem Grignard'schen Verfahren gewonnen<sup>2)</sup>.



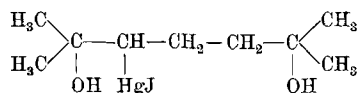
Dieses Dimethylheptenol (Siedep. 86°, 14 mm Druck)<sup>3)</sup> reagirt sehr glatt beim Schütteln mit einer wässrigen Lösung von Mercuriacetat.

<sup>2)</sup> Vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 3183 (1902).

<sup>3)</sup> Angabe Barbier's, Compt. rend. **126**, 1423—1426; **128**, 110—111.

Nach dem Uebersättigen mit Kalilauge wurden aus der Reactionsflüssigkeit mittelst Jodkalium zwei Paare von isomeren Jodiden erhalten.

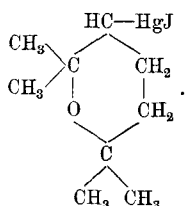
Nämlich: 1) zwei alkalilösliche Jodide der Zusammensetzung  $C_9H_{19}O_2HgJ$  von der Constitution



Die labile  $\beta$ -Form ist ein klares Oel, leicht umlagerbar in die stabile  $\alpha$ -Form vom Schmelzp. 124—125°.

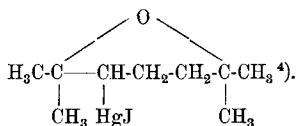
Die beiden isomeren Jodide, beide zu bezeichnen als Quecksilberdimethylheptandioljodide, unterscheiden sich ausser durch den Schmelzpunkt durch verschiedene Löslichkeit in organischen Solventien und durch verschiedene Zersetzlichkeit beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren. Die hier beobachtete Isomerie gleicht qualitativ ganz der von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Quecksilber-trans-terpinjodid.

2) Zwei alkalischwerlösliche Jodide der Zusammensetzung  $C_9H_{17}OHgJ$  von der Constitution



Die labile  $\beta$ -Form ist ein wasserklares Oel, umlagerbar in die stabile  $\alpha$ -Form vom Schmelzp. 108—110°. Beide Formen besitzen sehr verschiedene Löslichkeit in organischen Mitteln. Sie enthalten denselben Kohlenstoff-Sauerstoffsechsring wie die Quecksilbercineolsalze, und sind zu bezeichnen als Quecksilberdimethylheptenoxydjodide.

1. Quecksilberdimethylheptenoxydjodide,



*Labiles Jodid.*

Eine wässrige Lösung von 12,7 g Mercuriacetat wird im Scheidetrichter mit 5,7 g im Vacuum destillirten Dimethylheptenols wenige Augenblicke nur geschüttelt. Darauf macht man mit zehnpcentiger Kalilauge stark alkalisch, wobei sich eine geringe Menge Quecksilberoxydul abscheidet. Zur filtrirten alkalischen Lösung, die fast alles Quecksilber enthält, giebt man 6,6 g Jodkalium, gelöst in Wasser. Sofort fällt ein alkaliunlösliches Jodid aus, das aus unbekannter Ursache nicht immer die gleiche Consistenz besitzt.

Bei den im Juli 1902 angestellten Versuchen fiel das alkaliunlösliche Jodid, Quecksilberdimethylheptenoxydjodid, auch bei Kühlung, stets als wasserklares Oel aus. Auf Zusatz von Jodkalium wurde die alkalische Quecksilberlösung milchig trübe, der Niederschlag setzte sich aber rasch als klares, schweres Oel ab. Die alkalische Lösung wird abgegossen und das Oel durch Decantation mit kaltem Wasser gewaschen. Danach wird es in wenig absolutem Alkohol gelöst, die Lösung filtrirt und eingedampft. Der Rückstand wird in Aether gelöst und mit Natriumsulfat die ätherische Lösung getrocknet. Diese Lösung hinterlässt beim Einengen im Vacuum ein vollkommen farbloses Oel, das auch bei starker Kühlung nicht fest wird.

Zur Analyse wurde ein Theil des Oeles im gewogenen Porzellanschiffchen über Schwefelsäure im Vacuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Oel ist reines  $\beta$ -Quecksilberdimethylheptenoxydjodid.

0,1718 g gaben 0,142 CO<sub>2</sub> und 0,0564 H<sub>2</sub>O.

<sup>4)</sup> Diese Kohlenstoffconstitutionsformel bezieht sich eigentlich nur auf  $\alpha$ -Jodid, vergl. Einleitung.

	Berechnet für $C_9H_{17}OJHg$	Gefunden
C	23,07	22,55
H	3,63	3,65

Charakteristisch für das labile  $\beta$ -Jodid ist, dass es in *kalttem Alkohol spielend leicht löslich* ist. Leicht löslich ist es auch in Aether und Benzol, schwieriger in Gasolin, schwer löslich in Kalilauge.

#### *Stabiles Jodid.*

Bei Versuchen aber, die im November 1902 angestellt wurden, erhielten wir beim Fällen der wie oben bereiteten alkalischen Lösung aus Mercuriacetat und Dimethylheptenol mit Jodkalium eine feste Ausscheidung, die ein Gemenge von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jodid darstellt. Die Beimengung von labilem obigem Quecksilberdimethylheptenoxydjodid ist nur gering, und die Trennung der beiden Formen wird folgendermassen durchgeführt.

Der mit Jodkalium in der alkalischen Lösung entstehende flockige Niederschlag setzt sich rasch zu Boden. Er wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in Aether gelöst. Nach dem Trocknen der Aetherlösung mittelst Natriumsulfat verdampft man im Vacuum über Schwefelsäure. Beim Verdunsten des Aethers scheiden sich zunächst an den Rändern der Schale schöne weisse Krystalle ab, und nach kurzer Zeit ist der ganze Gefässinhalt erstarrt. Ein Theil der Krystalle wird auf einem Thonteller abgepresst und getrocknet, man findet den Schmelzpunkt dieser ungereinigten Substanz bei  $50^{\circ}$  liegend. Die Substanz ist als ein Gemenge von der festen mit der flüssigen Form zu betrachten, analog zeigten die Gemenge von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Quecksilber-trans-terpinjodid Schmelzpunkte, die zwischen  $50^{\circ}$  und  $130^{\circ}$  variirten<sup>5)</sup>.

Verreibt man nun die bei  $50^{\circ}$  schmelzende Substanz mit absolutem Alkohol, so geht die flüssige Modification in Lösung

<sup>5)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 3182 (1902).

und es bleibt eine Substanz zurück, die den Schmelzpunkt  $106^{\circ}$  zeigt.

Dieses Product ist schon sehr reines  $\alpha$ -Jodid, es lässt sich aus absolutem Alkohol oder Petroläther leicht umkrystallisiren. Man erhält beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, wobei manchmal Uebersättigungserscheinungen auftreten, rein weisse Krystalle vom constanten Schmelzp.  $108-110^{\circ}$ .

Das so erhaltene reine stabile  $\alpha$ -Quecksilberdimethylheptenoxydjodid ist eines der wenigen Jodide, das unzersetzt schmilzt, dagegen ist dieses Jodid ausserordentlich lichtempfindlich (Gelbfärbung).

0,2675 g gaben 0,2229  $\text{CO}_2$  und 0,0886  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,2773 g „ 0,1177 Hg „ 0,1394 AgJ (durch Glühen mit Kalk).

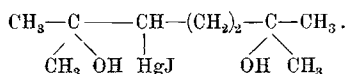
	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OHgJ}$	Gefunden
C	23,07	22,73
H	3,63	3,70
Hg	42,73	42,45
J	27,14	27,15

Wenn man das alkalische Filtrat, das man nach dem Ausfällen der beiden Dimethylheptenoxydjodide erhält, zwei Tage stehen lässt, so scheidet sich eine weisse, krystallisirte Substanz aus, die aus Alkohol sich umkrystallisiren lässt und die durch den Schmelzpunkt ( $108^{\circ}$ ) und Löslichkeitsverhältnisse sich als  $\alpha$ -Quecksilberdimethylheptenoxydjodid identificiren liess.

Die beiden Isomeren unterscheiden sich also nicht nur durch den Schmelzpunkt ( $\alpha$ -Form Schmelzp.  $108^{\circ}$ ;  $\beta$ -Form Oel), sondern auch absolut sicher durch die Löslichkeit ( $\alpha$ -Form aus Alkohol umkrystallisirbar, in kaltem Alkohol schwer löslich;  $\beta$ -Form in kaltem Alkohol spielend leicht löslich).

Die ölige  $\beta$ -Form lagert sich, namentlich in alkalischer Lösung am sichersten, um in die feste  $\alpha$ -Form. Die Krystalle der  $\alpha$ -Form zeigen nicht die geringste Neigung, sich in das ölige Isomere zurück zu verwandeln.

## 2. Quecksilberdimethylheptandioljodide,



Das alkalisirte Reaktionsgemisch aus Mercuriacetat und Dimethylheptenol wird mit der berechneten Menge Jodkalium gefällt und dann vom Niederschlage der unlöslichen Oxydjodide abfiltrirt. Das Filtrat scheidet dann in den nächsten zwei Tagen noch eine kleine Menge von  $\alpha$ -Quecksilberdimethylheptenoxydjodid ab, wahrscheinlich in Folge der langsamen Umlagerung des in Kalilauge etwas löslichen  $\beta$ -Oxydjodides. Das Filtrat dieser Krystallisation bleibt dann wochenlang klar, wenn man die Kohlensäure der Luft abhält.

*Labiles Jodid.*

Dieses letzte alkalische Filtrat wird nun mit Kohlensäure gesättigt. Es fällt die Hauptmenge des Glycoljodides als schwerflüssiges, farbloses Oel aus. Das bicarbonatalkalische Filtrat von dieser Ausscheidung wird aufgehoben.

Das ausgefällte Oel wird durch Decantation mit Wasser gewaschen und in ätherischer Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Der Aether hinterlässt die Substanz wieder in Oelform. Man löst nun das Oel in heissem Benzol, filtrirt und lässt erkalten, das Jodid scheidet sich dann beim Abkühlen wieder in flüssiger Form ab. Man wäscht mit wenig Benzol und trocknet im Porzellanschiffchen über Schwefelsäure im Vacuum.

Das Oel ist reines labiles  $\beta$ -Quecksilberdimethylheptandioljodid.

0,3016 g gaben 0,2488 CO<sub>2</sub> und 0,100 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> HgJ	Gefunden
C	22,20	22,50
H	3,91	3,71

*Stabiles Jodid.*

Das stabile  $\alpha$ -Jodid wurde auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt, in beiden Fällen durch Umlagerung aus dem  $\beta$ -Jodid.

Namentlich die erste Darstellungsart lässt die Verschiedenheit der beiden isomeren Jodide augenfällig hervortreten.

Das mit Kohlensäure ausgefällte ölige  $\beta$ -Glycoljodid wurde in Benzol in der Wärme gelöst und einige Zeit bei Rückflusskühlung gekocht. Ohne dass Lösungsmittel in merklichem Grade verdampft, scheidet sich aus der siedenden Lösung plötzlich eine feste Substanz aus, die ungereinigt bei  $124^{\circ}$  schmilzt. Nach einmaligem Umkrystallisiren lag der Schmelzpunkt des farblosen, schön krystallisirten Jodides bei  $124$ — $125^{\circ}$ .

Am sichersten gelangt man folgendermassen zum reinen  $\alpha$ -Glycoljodid. Das alkalische Reactionsproduct aus Dimethylheptenol und Mercuriacetat wird zunächst durch Jodkaliumzusatz von den beiden Oxydjodiden befreit. Das alkalische Filtrat scheidet nach zwei Tagen, wie schon oben erwähnt, noch etwas  $\alpha$ -Oxydjodid ab, dann überlässt man die nochmals filtrirte Lösung sich selbst. Nach drei Wochen beginnt in Folge sehr langsamer Umlagerung des  $\beta$ -Glycoljodides, das in Alkalilauge leichter löslich ist als  $\alpha$ -Glycoljodid, die Ausscheidung des letzteren. Der Schmelzpunkt der ungereinigten Krystallisation lag bei  $120^{\circ}$ , stieg aber nach dem Umkrystallisiren aus Benzol auf  $124$ — $125^{\circ}$ .

Ebenso scheidet das bicarbonatalkalische Filtrat von der  $\beta$ -Glycoljodidfällung nach einigen Tagen Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei  $124$ — $125^{\circ}$  schmelzen.

Das auf dreierlei Art dargestellte  $\alpha$ -Quecksilberdimethylheptandioljodid schmilzt constant bei  $124$ — $125^{\circ}$  (Zers.).

0,1616 g	gaben	0,1312 $\text{CO}_2$	und	0,057 $\text{H}_2\text{O}$ .	
0,2966 g	„	0,1209 Hg	} Kalkmethode.		
0,2436 g	„	0,1178 AgJ			



	Berechnet für $C_8H_{16}O_2HgJ$	Gefunden
C	22,20	22,15
H	3,91	3,94
Hg	41,15	40,77
J	26,13	26,13

Auch hier unterscheiden sich die beiden Glycoljodide scharf durch Schmelzpunkt ( $\beta$ -Form Oel,  $\alpha$ -Form Schmelzp.  $124^{\circ}$ ) und durch die Löslichkeitsverhältnisse ( $\beta$ -Form in heissem Benzol und in Kalilauge leichter löslich als die stabile  $\alpha$ -Form).

Was die Mengenverhältnisse betrifft, so wurden aus 12,7 g Mercuriacetat und den entsprechenden Mengen Dimethylheptenol und Jodkalium

circa 8 g Dimethylheptenoxydjodid ( $\alpha + \beta$ )

circa 9—10 g Dimethylheptandioljodid ( $\alpha + \beta$ )

gewonnen.

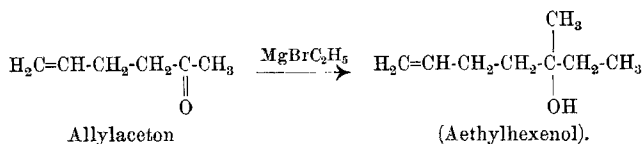
### *Aethylhexenol.*

Bei der Einwirkung von Terpeneol auf Mercurisalze entstehen die zwei Hauptgruppen in dem Ausbeuteverhältniss: ein Theil Quecksilbercineoljodid auf neun Theile Quecksilbertrans-terpinjodide ( $\alpha + \beta$ ). Aus Dimethylheptenol: Quecksilberdimethylheptandioljodide und Quecksilberdimethylheptenoxydjodide im Verhältniss 1 : 1.

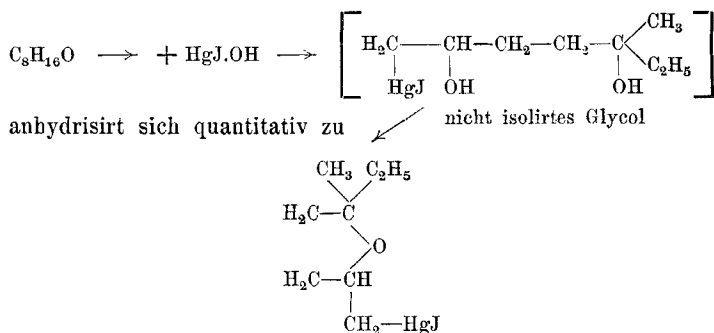
Wir haben nun einen Alkohol aus Allylaceton dargestellt, der bei der Mercurisalzaddition überhaupt keine Glycolsalze, sondern quantitativ ein quecksilbersubstituirtes homologes Tetrahydrofuran lieferte.

Die Synthese dieses Tetrahydrofuranerivates ist folgendermassen durchgeführt worden:

1) Allylaceton, in reinster Form aus Allylacetessigester dargestellt, wurde nach Grignard mit Brommagnesiumäthyl behandelt, es entsteht der ungesättigte Alkohol  $C_8H_{16}O$  (Siedepunkt  $65^{\circ}$ , 14,5 mm Druck).



2) Das durch Vacuumdestillation gereinigte Aethylhexenol lieferte mit Mercuriacetat geschüttelt nach dem Alkalisiren und Fällen mit Jodkalium *quantitativ* ein Furanderivat:



Dieses Tetrahydrofuranderivat, Quecksilberäthylhexenoxydjodid,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{OHgJ}$ , krystallisirt in diamantglänzenden, fast rechtwinkligen Platten und schmilzt unzersetzt bei  $44^\circ$ .

Die Constitution wurde so nachgewiesen, dass mit Jod ein *gesättigtes* Jodid,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{OJ}$ , hergestellt und dieses mittelst Silberacetat in die entsprechende Hydroxylverbindung übergeführt wurde. Diese Hydroxylverbindung musste nun ein primärer Alkohol sein, denn sie liess sich oxydiren zu einem einwandfrei nachgewiesenen Aldehyd. Durch diese beiden Reactionen sind alle anderen möglichen Formeln der Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{OHgJ}$  widerlegt.

Hier erfolgt die Bildung der oxydischen Substanz aus einem hypothetischen Glycol ebenso quantitativ, wie die Bildung der Quecksilbercineolsalze aus den hypothetischen Quecksilbercist-terpinen. Die Entstehung eines Kohlenstoff-Sauerstofffünfringes scheint hier sogar noch mehr begünstigt zu sein, als die eines Sechsringes.

*Darstellung des Ausgangsmaterials.*

Zunächst wurde Allylaceton in guter Ausbeute nach einer Vorschrift von Merling<sup>6)</sup> hergestellt.

Aus Jodallyl und Natracetessigester wurde in der üblichen Weise Allylacetessigester gewonnen, der durch Vacuumdestillation gereinigt wurde.

30 g reinen Allylacetessigesters werden durch Kochen mit 700 g Wasser unter Zusatz von 92 g Barythydrat gespalten. Das Reactionsproduct ist Allylaceton, es wurden 12 g der reinen, bei 130—135° siedenden Verbindung erhalten.

Nun lässt man zu 3 g Magnesiumpulver unter trockenem Aether 13,5 g Bromäthyl allmählich fliessen (Rückflusskühler mit Tropftrichter, gute directe Kühlung des Kolbens). Sobald die heftige Einwirkung vorüber ist, lässt man nach und nach 9,2 g Allylaceton zufließen. Jeder Tropfen des Ketons verbindet sich unter Aufschäumen mit dem Grignard'schen Reagens.

Man giesst die ätherische Lösung in Eiswasser, macht schwefelsauer, wäscht die ätherische Schicht mit Sodalösung, trocknet sie und destillirt den Aether ab. Der Aetherrückstand wird im Vacuum fractionirt.

Es geht fast die ganze Flüssigkeitsmenge bei 65° unter 14 mm Druck über. Aethyl-2-hexen-5-ol-2 ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwachem Geruch.

0,1220 g gaben 0,3342 CO<sub>2</sub> und 0,1369 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	
C	75,00	74,73
H	12,50	12,56

*Mercuriacetat und Aethylhexenol.*

12,5 g Mercuriacetat werden in wenig Wasser gelöst und die Lösung im Scheidetrichter ganz kurz mit 5 g Aethylhexenol geschüttelt. Es wird sofort mit zehnprocentiger Kalilauge stark alkalisirt, die Lösung bleibt vollkommen klar, es wird keine

<sup>6)</sup> Diese Annalen **264**, 323.

Spur Quecksilberoxydul oder Quecksilberoxyd abgeschieden. Zu der alkalischen Quecksilberlösung giebt man unter Umrühren eine wässrige Lösung von 6,5 g Jodkalium.

Die Lösung wird emulsionsartig getrübt, der Niederschlag setzt sich aber rasch als wasserklares Oel zu Boden. Die über dem Oele stehende Flüssigkeit wird abgegossen, sie scheidet spontan noch weitere Mengen des Oeles ab, die über Nacht unter der alkalischen Lösung zu prächtig glänzenden Krystallkrusten erstarren. Der Rest des Jodides wird durch Einleiten von Kohlensäure gewonnen.

Alle drei Fractionen haben dieselbe Zusammensetzung, die Gesamtausbeute beträgt 17,5 g, ist also nahezu quantitativ.

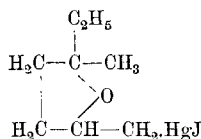
Das durch Zusatz von Jodkalium aus der alkalischen Quecksilberlösung zuerst ausfallende Oel ( $\beta$ -Form?) wird durch Decantiren mit Wasser gewaschen und dann in Aether gelöst. Die getrocknete ätherische Lösung wird im Vacuum eingedampft. Es bleibt ein klares Oel zurück, das beim Herausnehmen aus dem Exsiccator momentan zu einem Krystallbrei erstarrt.

Die ungereinigte, auf Thon abgepresste Substanz schmilzt bei  $32^{\circ}$ . Behandelt man sie mit wenig Aether, so bleibt eine Substanz zurück vom Schmelzp.  $42^{\circ}$ .

(Entfernung der leichter löslichen öligen  $\beta$ -Form?)

Dieses feste Jodid wird noch zweimal in Aether gelöst und die ätherische Lösung verdampft. Jetzt scheidet sich beim Einengen nicht Oel, sondern nur Krystalle ab, die nach dem Waschen mit wenig Aether constant bei  $44^{\circ}$  ohne Zersetzung schmelzen.

Man erhält so durch Verdunsten der ätherischen Lösungen ein zusammenhängendes Gefüge diamantglänzender, breiter, fast rechtwinkliger Platten des reinen, bei  $44^{\circ}$  schmelzenden Quecksilberäthylhexenoxydjodids der Constitution



0,2299 g gaben 0,1773 CO<sub>2</sub> und 0,0710 H<sub>2</sub>O.

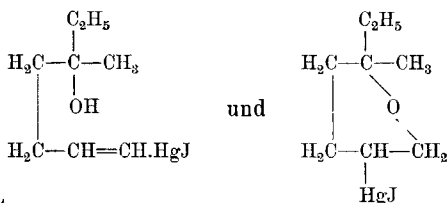
0,2759 g „ 0,1210 Hg „ 0,1413 AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> OHgJ	
C	21,15	21,04
H	3,30	3,46
Hg	44,05	43,85
J	27,97	27,67

Das Oel, das sich, wie oben erwähnt, nachträglich aus der alkalischen Lösung abgeschieden hatte, war über Nacht zu diamantglänzenden Krystallen erstarrt. Diese getrockneten Krystalle zeigten sofort den richtigen Schmelzp. 44°. Auch das mit Kohlensäure ausgefällte Oel wurde durch Eindampfen mit Aether in die feste Form übergeführt. Der Endschmelzpunkt lag auch hier bei 44°.

#### Constitutionsermittlung.

Für das Jodid C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>OHgJ kommen ausser der bisher benutzten Formel nur noch die Möglichkeiten



in Betracht.

8 g des Quecksilberäthylhexenoxydjodides wurden in Aether gelöst und mit der berechneten Menge Jod (1:2), ebenfalls gelöst in Aether, geschüttelt. Es scheidet sich sofort rothes Jodquecksilber aus, das ätherische Filtrat giebt ein braunes Oel, das zur Entfernung des Jodquecksilbers mit concentrirter Jodkaliumlösung gewaschen wird. Das Oel konnte nicht farblos erhalten werden, auch nicht durch Erwärmen mit trockenem, frisch reducirtem Kupferdraht.

Dieses ölförmige Jodid ist so entstanden, dass die am Kohlenstoff sitzende HgJ-Gruppe durch Jod ersetzt wird. Das ölförmige Jodid ist aber gesättigt.

0,3 g des Oeles wurden mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit einem Tropfen einer verdünnten Permanganatlösung stark geschüttelt. Die rothe Färbung des Permanganats ist nach einer Stunde noch unverändert.

Dadurch ist widerlegt die erste Möglichkeit, dass die Quecksilberkohlenstoffverbindung eine Doppelbindung enthält.

Es muss also bei der Addition von Mercuriacetat an Aethylhexenol die Schliessung eines Kohlenstoff-Sauerstoffringes stattgefunden haben. Zu beweisen ist dann nur noch, ob dieser Ring ein sechsgliedriger oder ein fünfgliedriger ist.

Im Falle des sechsgliedrigen Ringes muss das gesättigte Jodid,  $C_8H_{15}OJ$ , ein secundäres, im Falle des fünfgliedrigen Ringes ein primäres Jodid sein.

Nun wurde in der Kohlenstoffjodverbindung das Jod durch Hydroxyl ersetzt und dann durch gelinde Oxydation ein Aldehyd erhalten. Damit ist das Auftreten des Fünfringes erwiesen.

Der Rest des quecksilberfreien Jodids wird in Eisessig mit frisch gefälltem Silberoxyd geschüttelt und dann auf dem Wasserbade erwärmt. Zum Filtrate giebt man etwa die Hälfte der zur Aldehydoxydation nöthigen Chromsäure. Der entstehende Aldehyd wird mit Wasserdämpfen überdestillirt.

Das Destillat zeigte sehr starke Aldehydreactionen, ammoniakalische alkalische Silberlösung wird schon in der Kälte reducirt, fuchsin-schweifige Säure wird violettroth gefärbt. Selbstverständlich wurde der verwendete Eisessig vorher durch gleiche Behandlung mit Chromsäure auf die Abwesenheit aldehydbildender Substanzen geprüft.

Diese Abbaureaction zeigt, dass auch hier bei der Quecksilbersalzaddition die Halogenquecksilbergruppe an das *wasserstoffreichere Kohlenstoffatom* der Doppelbindung getreten ist. Dieselbe Stellung des Quecksilbers wurde experimentell bei den Quecksilberverbindungen aus Propylen und aus Terpeneol nachgewiesen.

Beim Behandeln des Quecksilberäthylhexenoxydjodids mit Salzsäure fällt ein Oel aus, das mit Salzsäure und Alkalilauge

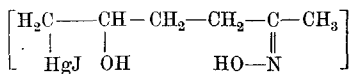
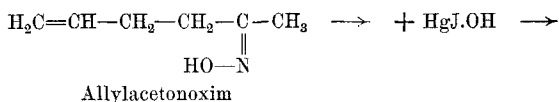
gewaschen wurde. Das Oel absorbiert in verdünnter Chloroformlösung augenblicklich grosse Mengen Brom, Permanganat wird durch das Oel sofort reducirt. Mit Salzsäure entsteht also das ungesättigte Ausgangsmaterial, Aethylhexenol, zurück. Ganz analog entsteht ja auch bei der Einwirkung von Salzsäure und Jod auf Diquecksilberdiäthylätherjodid im ersten Falle Aethylen, im zweiten Falle der zur Morpholinbildung befähigte, gesättigte Dijoddiäthyläther.

Bei der Einwirkung von Mercuriacetat auf Aethylhexenol bildet sich kein Glycolsalz, sondern nur Oxydsalz, ein Beweis dafür, wie sehr hier die Bildung eines Tetrahydrofuranringes begünstigt ist.

### Ungesättigte Oxime.

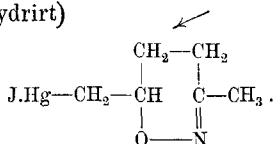
#### *Allylacetoxim.*

Die Einwirkung von Mercuriacetat auf das Oxim des Allylacetons führte auf ziemlich mühseligem Wege zur Isolirung eines hydrirten freien Quecksilberisoxazols:



hypothetischer Alkohol, nicht isolirt

anhydriert sich spontan zu  
dem Isoxazol (hydrirt)



Die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ONHgJ}$  wurde allerdings nur in kleiner Ausbeute erhalten, sie ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich und schmilzt bei  $122^\circ$ .

Allylaceton wird in methylalkoholischer Lösung mit überschüssigem Hydroxylamin vier Stunden auf dem Wasserbade

erhitzt. Am nächsten Tage wird der Methylalkohol abdestillirt und das zurückbleibende Oel der fractionirten Destillation unterworfen.

Das Allylacetonoxim ging vollkommen constant bei  $190^{\circ}$  (720 mm Druck) über.

5 g des reinen Oxims werden mit der berechneten Menge Mercuriacetat in Wasser kurz geschüttelt, dann wird mit zehnprocentiger Kalilauge alkalisch gemacht. Die alkalische Lösung wird mit der berechneten Menge Jodkalium versetzt, wobei sich ein Gemenge einer festen, amorphen und einer öligen Substanz abscheidet. Leitet man dann Kohlensäure zu, so fällt fast nur die ölige Substanz aus. Der ölige Körper ist in Alkohol leicht löslich, unlöslich ist darin die feste Substanz, die aus dem öligen Körper wahrscheinlich durch Polymerisirung entsteht. Man kann das ölige Jodid so leicht vom unlöslichen Jodid trennen. Die getrocknete alkoholische Lösung des Oeles wird im Vacuum eingedampft.

Der Rückstand ist noch nicht fest, ein Theil davon wird in Aether gelöst (man braucht ziemlich viel Aether) und die Lösung im Vacuum eingeengt.

Der Aether hinterlässt eine schön krystallisirte Substanz, der noch geringe Mengen des Oeles (noch nicht umgelagertes  $\beta$ -Jodid?) anhaften.

Die ungereinigte, auf Thon abgepresste Substanz schmilzt bei  $70^{\circ}$ .

Man wäscht die Krystalle mit ziemlich viel Aether aus, die ölige Substanz wird dadurch entfernt. Jetzt liegt der Schmelzpunkt bei  $120^{\circ}$ .

Nun wurde das Product noch einmal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, der Schmelzpunkt wurde jetzt scharf bei  $122^{\circ}$  gefunden.

0,1849 g gaben 0,1095  $\text{CO}_2$  und 0,0397  $\text{H}_2\text{O}$ .

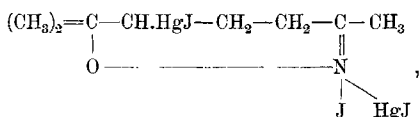
0,1409 g „ 3,6 ccm Stickgas bei  $15^{\circ}$  und 719 mm Druck.

0,2588 g „ 0,1179 Hg und 0,139 AgJ.



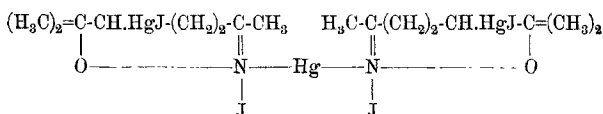


Das aus saurer Lösung isolierte Endproduct, das in zwei Formen ( $\alpha$ -Form Schmelzp.  $94^{\circ}$ ,  $\beta$ -Form Schmelzp.  $123^{\circ}$ ) auftrat, besitzt die Constitution



denn die Verbindung war alkalilöslich und es konnte mittelst Hydrazinsulfat in alkalischer Lösung nachgewiesen werden, dass die Hälfte des Gesamtquecksilbers an Stickstoff, die andere Hälfte an Kohlenstoff gebunden ist.

Arbeitet man in bicarbonatalkalischer Lösung, so erhält man ein Endproduct, das ebenfalls in zwei Formen ( $\alpha$ -Form Schmelzp.  $114^{\circ}$ ,  $\beta$ -Form Schmelzp.  $150^{\circ}$ ) auftritt, und dem man die Constitution



geben muss.

1. *Aufarbeitung in saurer Lösung.*

47 g reinen Methylheptenons, dargestellt aus Citral nach Verley, werden in methylalkoholischer Lösung mit der  $1\frac{1}{2}$ -fachen berechneten Menge Hydroxylamin vier Stunden gekocht. Am nächsten Tage wird der Methylalkohol auf dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand in Wasser gegossen und die mit Chlorcalcium getrocknete ölige Schicht im Vacuum fractioniert.

Die Hauptfraction geht unter 10 mm Druck bei 109—110° über und wiegt 45 g.

Bei einem Vorversuche wurden 5 g des Oxims mit Mercuriacetat geschüttelt und dann mit Kalilauge alkalisch gemacht. Auf Zusatz von Jodkalium entsteht ein Niederschlag, der der Hauptmenge nach in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Mit Kohlensäure kann man zwar eine ölige Substanz, die in Aether löslich ist, ausfällen, aber auch dieses Jodid (wahr-

scheinlich das freie Isoxazol) polymerisirt sich rasch zu der unlöslichen Substanz.

Es wurde deshalb die Einwirkung des Oxims auf Mercuriacetat in saurer Lösung durchgeführt.

2 g Methylheptonoxim werden mit 4,4 g Mercuriacetat in Wasser einige Augenblicke kräftig geschüttelt und dann sofort 2,2 g Jodkalium zugegeben. Es entsteht eine dicke, anscheinend feste Fällung. Das Filtrat giebt mit Jodkalium eine neue Menge derselben Fällung, die erst vollständig ist, wenn man das  $1\frac{1}{2}$  fache der nach dem Verhältniss 1 Hg : 1 J berechneten Menge, also 3,3 g Jodkalium zugesetzt hat.

Die Fällung wird mit Wasser gewaschen und in absolutem Alkohol gelöst. Beim Eindampfen im Vacuum hinterbleibt ein Gemenge einer festen und flüssigen Substanz. Die feste Substanz lässt sich aus wenig absolutem Alkohol gut umkrystallisiren und so von der flüssigen Substanz trennen.

Man erhält weisse Krystalle, die bei  $94^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen.

0,1894 g gaben 0,0724  $\text{CO}_2$  und 0,0286  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1458 g „ 2,2 ccm Stickgas bei  $15^{\circ}$  und 723 mm Druck.

0,1063 g „ 0,0460 Hg.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ONHg}_2\text{J}_3$	Gefunden
C	10,43	10,43
H	1,52	1,69
N	1,52	1,68
Hg	43,43	43,28

Das Jodid ist sehr leicht löslich in heissem Alkohol, leicht löslich in Kalilauge und Benzol, unlöslich in Aether.

Bei einem zweiten Versuche, dieses Jodid vom Schmelzpunkt  $94^{\circ}$  herzustellen, trübte sich die kalt bereitete, absolut alkoholische Lösung des aus dem sauren Reaktionsgemenge mit Jodkalium ausgefällten Jodides und es setzten sich durch spontane Ausscheidung reichliche Mengen einer krystallinischen gelben Substanz ab. Die Substanz wird abgesaugt und mit wenig

Alkohol und Aether gewaschen. Sie schmilzt bei 123° unter Zersetzung.

0,2644 g gaben 0,1023 CO<sub>2</sub> und 0,0387 H<sub>2</sub>O.

0,3267 g „ 4,8 ccm Stickgas bei 17° und 716 mm Druck.

0,3049 g „ 0,1321 Hg und 0,2314 AgJ.

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ONHg <sub>2</sub> J <sub>3</sub>	Gefunden
C	10,43	10,55
H	1,52	1,64
N	1,52	1,62
Hg	43,43	43,33
J	41,37	41,00

Die beiden Substanzen der Zusammensetzung C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>ONHg<sub>2</sub>J<sub>3</sub> unterscheiden sich nicht nur durch den Schmelzpunkt (94° bzw. 123°), sondern auch durch die Farbe (weiss bzw. gelb) und durch die Löslichkeit (die bei 94° schmelzende in kaltem Alkohol leichter löslich als die bei 123° schmelzende).

Wir verzichten darauf, uns über die Art dieser Isomerie, die auch in ähnlicher Weise bei den zwei Jodiden aus bicarbonatalkalischer Lösung auftritt, zu äussern. Die Isomerie zeigt *keine* Aehnlichkeit mit der „anorganischen“ Isomerie der Quecksilberverbindungen aus Terpeneol und Dimethylheptenol.

Schüttelt man berechnete Mengen von Methylheptenonoxim und wässrige Lösung von Mercuriacetat, und giebt zum Reaktionsgemisch sofort Bromkalium (1 Hg : 1½ KBr), so entsteht ein weisser Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und getrocknet wird. Man löst in Methylalkohol, concentrirt auf dem Wasserbade und lässt erkalten. Es scheiden sich rein weisse Krystalle vom Schmelzp. 123° ab.

0,1138 g gaben 0,0503 CO<sub>2</sub> und 0,020 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ONHg <sub>2</sub> Br <sub>3</sub>	Gefunden
C	12,31	12,06
H	1,8	1,97

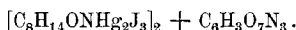
Auch dieses Bromid ist in Alkalilauge glatt löslich, es enthält also das Bromquecksilber nicht in Doppelsalzform, in diesem Falle müsste sich gelbes Quecksilberoxyd ausscheiden.

Eine concentrirte alkoholische Lösung des Jodides



vom Schmelzp.  $94^\circ$  giebt mit alkoholischer Pikrinsäure einen krystallinischen Niederschlag, der mit Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet wird. Das Pikrat sintert von  $65^\circ$  an zusammen und schmilzt bei  $78-80^\circ$ .

Das Pikrat ist wahrscheinlich ein *Oxoniumsalz* der Form

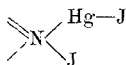


0,1287 g gaben 0,0608  $\text{CO}_2$  und 0,0176  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1069 g „ 3,7 ccm Stickgas bei  $19^\circ$  und 721 mm Druck.

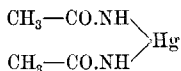
	Berechnet	Gefunden
C	12,76	12,88
H	1,5	1,53
N	3,38	3,75

In den Jodiden  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ONHg}_2\text{J}_3$  hatten wir angenommen, dass die Hälfte des Quecksilbers an Kohlenstoff und die andere in der Form

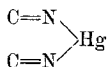


an Stickstoff gebunden sei.

Die Verbindungen, die Quecksilber an Stickstoff gebunden enthalten, sind in Alkalilauge löslich, giebt man nun zu der alkalischen Lösung z. B. von Quecksilberacetamid



oder von Quecksilbercyanid



Hydrazinsulfat <sup>7)</sup>, gelöst in Wasser, so scheidet sich sofort alles Quecksilber als Metall ab. Die Stickstoff-Quecksilberbindung wird also auf diesem Wege gesprengt. Die alkalische Lösung

<sup>7)</sup> Man darf nicht Hydrazinhydrat anwenden.

von Substanzen aber, die eine Kohlenstoff-Quecksilberbindung enthalten, z. B. eine alkalische Lösung irgend einer unserer Quecksilberolefinverbindungen, bleibt auf Zusatz von Hydrazinsulfat vollkommen klar.

Unsere beiden Jodide  $C_8H_{14}ONHg_2J_3$  und das Bromid,  $C_8H_{14}ONHg_2Br_3$ , sind in Alkalilauge ebenfalls glatt löslich. Giebt man nun zu diesen alkalischen Lösungen Hydrazinsulfat in grossem Ueberschusse, so scheidet sich nur die Hälfte des Gesamtquecksilbers als Metall ab. Filtrirt man nach einiger Zeit, so ist im Filtrate noch viel Quecksilber nachweisbar. Unsere Annahme, dass diese Substanzen Stickstoff-Quecksilberverbindungen enthalten, ist also berechtigt.

## 2. Aufarbeitung in bicarbonatalkalischer Lösung.

Man schüttelt in bekannter Weise äquivalente Mengen von Methylheptenonoxim mit wässrigem Mercuriacetat und neutralisirt nach einigen Augenblicken durch Zusatz von überschüssiger Kaliumbicarbonatlösung. Auf Zusatz der berechneten Menge Jodkalium (1 Hg: 1,5 KJ) fällt ein öligler Niederschlag aus, der durch Decantation gewaschen wird.

Man löst nun in Methylalkohol und setzt Aether zu, es scheidet sich wieder Oel ab. Wird das Lösen in Methylalkohol und Füllen mit Aether so wiederholt, dass man die methylalkoholisch-ätherischen Flüssigkeiten längere Zeit mit dem Niederschlage in Berührung lässt, so vollzieht sich eine langsame Umwandlung (Umlagerung?) in eine feste Substanz. Schliesslich fällt das Jodid aus der methylalkoholischen Lösung mit Aether als weisses Krystallpulver aus, das sich dann aus Methylalkohol umkrystallisiren lässt.

Das Jodid ist leicht löslich in Kalilauge und heissem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Der Schmelzpunkt liegt bei  $150^0$  (Zers.).

0,2006 g gaben 0,0989  $CO_2$  und 0,0410  $H_2O$ .

0,1895 g „ 3,9 ccm Stickgas bei  $18^0$  und 724 mm Druck.

0,2116 g „ 0,0905 Hg.

	Berechnet für (C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ONHgJ) <sub>2</sub> HgJ <sub>2</sub>	Gefunden
C	13,80	13,55
H	2,02	2,29
N	2,02	2,20
Hg	43,23	42,77

Die ätherisch-methylalkoholischen Mutterlaugen von der Fällung dieses ersten Jodides werden eingedampft. Es scheiden sich dabei in reichlicher Menge feine Krystalle einer weissen Substanz ab. Man wäscht mit wenig Methylalkohol und Aether aus. Schmelzp. 114°.

0,2784 g gaben 0,1405 CO<sub>2</sub> und 0,0607 H<sub>2</sub>O.

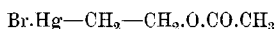
	Berechnet für (C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ONHgJ) <sub>2</sub> HgJ <sub>2</sub>	Gefunden
C	13,80	13,75
H	2,01	2,44

Es sei bemerkt, dass im Ganzen 40 g Methylheptenonoxim in Mengen von 2—3 g aufgearbeitet wurden und dass wir jedes der vier beschriebenen Jodide mehrmals, stets mit den gleichen oben angegebenen Eigenschaften, isolirt haben.

### Anhang.

Reines Quecksilberäthanolbromid, CH<sub>2</sub>.OH-CH<sub>2</sub>.HgBr, wurde mit Essigsäureanhydrid erhitzt und das Anhydrid auf dem Wasserbade verdampft. Der feste Rückstand wird aus Methylalkohol umkrystallisirt.

Schöne glänzende Blättchen der Acetylverbindung



vom constanten Schmelzp. 75°.

0,1002 g gaben 0,0471 CO<sub>2</sub> und 0,1852 g gaben 0,032 H<sub>2</sub>O.

0,1192 g „ 0,0745 HgS.

	Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> HgBr	Gefunden
C	13,08	12,83
H	1,91	1,93
Hg	54,49	54,34

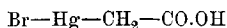
Die Substanz entwickelt mit Salzsäure Aethylen.

*Monoquecksilberessigsäure.*

Quecksilberäthanolbromid giebt in alkalischer Lösung mit Permanganat in der Kälte hauptsächlich Oxalsäure, man muss bis 50 g Aethanolbromid opfern, um die zur Analyse nothwendige Menge Monobromquecksilberessigsäure zu erhalten.

Man löst 20 g Aethanolbromid in der nöthigen Menge Kalilauge und giebt dazu nach und nach die berechnete Menge  $\text{MnO}_4\text{K}$  gelöst in Wasser. Das Permanganat wird sehr schnell entfärbt, man filtrirt vom Braunsteinschlamm ab, sättigt das Filtrat mit Kohlensäure und dampft zur Trockne. Den Rückstand löst man in wenig Wasser und übersättigt mit Essigsäure. Das ausfallende Product wird mit wenig Methylalkohol extrahirt, dieser hinterlässt silberglänzende Blättchen, die aus Wasser umkrystallisirt werden.

Man erhält die Säure



vom Schmelzp.  $198^0$  in eigenthümlich gerundeten, farblosen Nadeln.

0,1947 g gaben 0,0549  $\text{CO}_2$  und 0,0200  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,2128 g „ 0,1458  $\text{HgS}$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{HgBr}$	
C	7,08	7,60
H	0,88	1,05
Hg	59,00	59,08

Im Gegensatze zum Aethanolbromid entwickelt die Substanz mit Säuren kein Aethylen, sie ist ausserdem auch in Kaliumbicarbonat löslich.

Wohlcharakterisirte Mercuriverbindungen, die von uns und von Herrn Genssler aus Verbindungen mit Carbonyldoppelbindung und aus Dihydronaphtalin dargestellt wurden, sollen an anderem Orte beschrieben werden.

---