

Bei der Prüfung der 10-procentigen, absolut-alkoholischen Lösung im 1 dm-Rohr zeigte sich der Kohlenwasserstoff inactiv. Er ist allem Anschein nach mit dem Körper von Kachler und Spitzer, sowie mit dem von v. Rosenberg identisch.

Für die Hauptfrage ist dieser Versuch nicht entscheidend, weil ich die optische Activität des Ausgangsmaterials nicht sicher feststellen konnte. Da bei der Destillation des Pinenhydrojodids immerhin eine Inactivirung möglich ist, sollen die Versuche mit nicht destillirtem Jodid, sowie mit Pinenjodid aus linksdrehendem Pinen, bezw. mit den entsprechenden Bromiden wiederholt werden.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

164. H. Ley: Beiträge zur Chemie des Quecksilbers. II¹⁾.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 29. März.)

Quecksilbersalze von Ketonsäuren und Umwandlung derselben in Quecksilberketonsäuren.

In einer früheren Abhandlung¹⁾ habe ich gemeinschaftlich mit H. Kissel gezeigt, dass sich die Mercurisalze einer Reihe von Säuren ihrer molekularen elektrischen Leitfähigkeit nach in dieselbe Reihenfolge einordnen lassen, wie die Säuren selbst²⁾, und dass man diese Eigenschaft sogar benutzen könne, um die Stärke einer in Form ihres Mercurisalzes gut definirten Säure wenigstens der Grössenordnung nach festzustellen. Wir constatirten genannte Thatsache an Mercurisalzen einiger Fettsäuren und ihren Substitutionsproducten und stellten in Aussicht, auch andere Säuren auf die Gültigkeit genannter Regel zu prüfen.

Ich habe nun die Versuche zunächst auf Mercurisalze von Ketonsäuren ausgedehnt und theile die hier gewonnenen, noch nicht abgeschlossenen Resultate schon jetzt mit, da eine einfache physikalisch-chemische Beobachtungsmethode, nämlich die Prüfung der Ionenreaction, wie weiter unten angegeben wird, zur Auffindung einer Thatsache von rein chemischem Interesse geführt hat.

Von den in Frage kommenden Säuren untersuchte ich vorläufig genauer die Lävulinsäure, da deren Mercurisalz mit grösster

¹⁾ Erste Abhandlung: H. Ley und H. Kissel, diese Berichte 32, 1357.

²⁾ Dieselbe Thatsache stellte später Dittrich, Zeitschr. f. physikal. Chem. 32, 449, für Uranylsalze fest, ohne auf unseren analogen Befund bei den Mercurisalzen hinzuweisen.

Leichtigkeit in einem Reinheitsgrade darstellbar ist, wie es für Leitfähigkeitsmessungen erforderlich ist.

Das Mercurisalz der Lävulinsäure entsteht durch Eintragen von frisch gefälltem Quecksilberoxyd in eine wässrige Lösung von wenig überschüssiger Lävulinsäure und krystallisirt in silberglänzenden Blättchen, die sich neben dem Silbersalz recht gut zur Charakteristik der Lävulinsäure eignen dürften. Es besitzt ganz normale Zusammensetzung und krystallisirt wasserfrei.

$\text{HgC}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Ber. Hg 46.51. Gef. Hg 46.75.

Die Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit μ (ausgedrückt wie früher in reciproken Siemens-Einheiten bei 25°) lieferte Folgendes:

| Quecksilberlävulinat: | | Quecksilberacetat: | |
|-----------------------|-------|--------------------|--------|
| v | μ | v | " |
| 64 | 7.88 | 64 | 8.05 |
| 128 | 12.54 | 128 | 12.46. |

Die spezifische Leitfähigkeit des Wassers, welche 1.5×10^{-10} betrug, wurde nicht abgerechnet.

Nach der Kleinheit der erhaltenen μ -Werte kann zu Folge der bestehenden Analogie zwischen den Mercurisalzen und den Säuren auch die zugehörige Säure nur schwach, etwa von der Grössenordnung der Essigsäure sein, was durch Ostwald's Messungen bestätigt wird, welcher für die Affinitätsconstanten (100 k)

der Essigsäure 0.0018, der Lävulinsäure 0.00255, fand.

Vergleicht man jedoch die Mercurisalze beider Säuren, so fällt es auf, dass bei $v = 64$ das μ des Acetats dasjenige des Lävulinats übertrifft, während erst bei $v = 128$, wie zu erwarten, die Leitfähigkeit des Acetats hinter der des Lävulinats etwas zurückbleibt. Es scheinen sich hier weitere constitutive Einflüsse geltend zu machen, die erst durch Untersuchung anderer Mercurisalze von Ketonsäuren genauer bestimmbar werden. Uebrigens liegen auch die μ -Werthe für die freien Säuren nahe beisammen, sodass die beobachteten Erscheinungen auch durch Versuchsfehler erklärt werden können.

Nach diesen Ergebnissen schien es beinahe überflüssig, die wässrige Lösung des Salzes, welche schwach saure Reaction zeigt, auf die Ionenreactionen des Mercuriions zu prüfen.

1. Mit Jodkalium versetzt, scheidet die Lösung des Lävulinats sofort Quecksilberjodid ab.

2. Mit Natronlauge entsteht, wie bei allen Quecksilbersauerstoffsalzen, eine Fällung von Quecksilberoxyd. Zu meinem Erstaunen löste sich aber nach Zugabe von überschüssiger Natronlauge zu der wässrigen Lösung des Quecksilber-

salzes das zuerst ausfallende Oxyd schon in der Kälte sehr bald vollständig auf, und es entstand eine farblose, völlig klare Flüssigkeit, aus der durch Essigsäure ein weisser, gelatinöser Niederschlag ausgefällt wird.

Bei dieser Behandlung ist das Quecksilbersalz der Lävulinsäure in ein Gemisch von

Quecksilberlävulinsäuren

übergegangen, deren nähere Untersuchung beschrieben sei.

20 g lävulinsaures Quecksilberoxyd wurden in Wasser gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von ungefähr 3—4 Mol.-Gew. Natron versetzt. Das zuerst ausfallende Quecksilberoxyd löst sich je nach der grösseren oder geringeren Concentration der Lösungen mehr oder weniger leicht auf. Wird der Process durch Erwärmen unterstützt, so wurde häufig eine geringe Ausscheidung von metallischem Quecksilber beobachtet. Aus der so erhaltenen Lösung des Natriumsalzes der quecksilbersubstituirten Säuren fällt durch Essigsäure ein weisser, anfänglich gelatinös, später körniger erscheinender Niederschlag aus, der durch wiederholtes Decantiren mit Wasser gewaschen wurde. Nach dem Trocknen auf Thon über Phosphorpentoxyd stellt die Substanz eine weisse, amorphe Masse dar, die in allen bekannteren Lösungsmitteln unlöslich ist, sich nur in Alkalien löst und daraus durch Säuren wieder gefällt wird.

Bei der Analyse der bei 105° getrockneten Substanz wurde folgendes Resultat erhalten:

71.5, 71.8 pCt. Hg, 14.3, 14.1 pCt. C, 1.2, 1.3 pCt. H.

Aus den Zahlen ersieht man, dass ein Gemisch mehrerer, höchst wahrscheinlich zweier Säuren vorliegt, welche sich von der Lävulinsäure, $C_5H_8O_3$, dadurch ableiten, dass an Stelle von Wasserstoff ein und zwei Atome Quecksilber eingetreten sind, und welche vorläufig Quecksilberlävulinsäuren genannt werden sollen.

Die Formel $Hg.C_5H_6O_3$ verlangt: 63.70 pCt. Hg, 19.11 pCt. C, 1.91 pCt. H.

* » $Hg_2.C_5H_4O_3$ » : 78.12 » » 11.72 » » 0.78 » »

Nach den Untersuchungen von Pesci und besonders Hofmann könnte auch an Stelle von je einem Atom Wasserstoff die Gruppe (HgOH) ein oder mehrere Male in das Molekül der Lävulinsäure eingetreten sein, wodurch sich die procentischen Zahlen für Quecksilber und Kohlenstoff erniedrigen.

Zwischen beiden Möglichkeiten kann vorläufig noch nicht entschieden werden, auch lässt sich ebenso wenig mit Sicherheit angeben, in welchen Theil des Moleküls das Quecksilber eingetreten ist.

Nach den Ergebnissen der Analyse war natürlich vorauszusehen, dass noch grössere Mengen von Quecksilber von der Säure aufgenommen werden würden. So lehrte ein Versuch, dass auf 1 Mol.

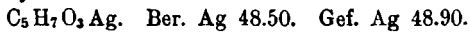
Lävulinsäure 2 Atome Quecksilber in Form von Oxyd bei Gegenwart von überschüssigem Alkali mit grösster Leichtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur gebunden werden. Es muss weiteren Versuchen überlassen bleiben, wo die Grenze der Aufnahme für Quecksilber zu suchen ist.

Schliesslich konnte noch der Nachweis erbracht werden, dass die beschriebenen Körper wirklich Derivate der Lävulinsäure sind und dass durch die Einwirkung des Quecksilberoxyds nicht etwa eine Zersplitterung des Säuremoleküls eingetreten ist: nämlich durch Rückverwandlung der quecksilbersubstituirten Säure in die ursprüngliche Lävulinsäure.

In die wässrige, mit etwas Schwefelsäure versetzte Suspension der quecksilberhaltigen Säure wurde bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff eingeleitet und nach dem Abfiltriren des Quecksilbersulfids und Abtreiben des überschüssigen Gases mittels Baryt das Baryumsalz der Säure hergestellt. Mit der erhaltenen wässrigen Lösung des Baryumsalzes wurden folgende Versuche gemacht:

a) Ein Theil der Lösung wurde mit Essigsäure angesäuert und mit Phenylhydrazin versetzt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden aus Benzol umkrystallisirt und erwiesen sich durch ihren Schmelzpunkt, 109°, als reines Lävulinsäure-Phenylhydrazon. Nach E. Fischer¹⁾ schmilzt der Körper bei 108°.

b) Ein anderer Theil der Lösung, mit Silbernitrat versetzt, schied sofort ein schwer lösliches Silbersalz ab, das nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser durch sein charakteristisches Aussehen, sowie durch Analyse als lävulinsaures Silber erkannt wurde.



Eine andere Säure konnte nicht nachgewiesen werden.

Es lag natürlich nahe, dass auch andere Ketonsäuren ähnliche Reactionen zeigen würden. Meine Vermuthung wurde durchaus bestätigt, denn Brenztraubensäure, die β -Acetisobuttersäure Bischoff's²⁾ und Acetondicarbonsäure geben ganz ähnliche Reactionen, wie ich sie bei Lävulinsäure beobachtet habe, und es scheint hier eine für alle Ketonsäuren charakteristische Reaction gefunden zu sein.

Derivate der hier erhaltenen Verbindungen, nämlich quecksilbersubstituirte Ketonsäureester, waren schon früher bekannt; so theilt Oppenheim³⁾ mit, dass er durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Acetessigester ein Gemisch der Verbindung $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$ und quecksilberreicherer Verbindungen des Acetessigesters erhalten habe.

¹⁾ Ann. d. Chem. 236, 147.

²⁾ Ann. d. Chem. 206, 319.

³⁾ Diese Berichte 10, 701.

Die bei diesen Reactionen gebildeten Körper werden an und für sich nichts principiell Neues bieten; sie gehören in die Gruppe der Körper mit Kohlenstoff-Quecksilber-Bindung, die durch die schönen Untersuchungen von Pesci und in neuester Zeit besonders von Hofmann bekannt geworden sind. Neu und interessant dürfte nur die Thatsache sein, dass die Carbonylgruppe dem Quecksilberatom den Eintritt in die Kohlenstoffkette ausserordentlich erleichtert.

Einfluss einer Doppelbindung auf die Substitution von Wasserstoffatomen durch Quecksilber.

Nach neueren Untersuchungen, besonders denjenigen von Thiele¹⁾, erklären sich manche Reactionen von Körpern mit Carbonylgruppe durch die dieser Gruppe eigene Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff. Nach den oben beschriebenen Versuchen lernen wir eine neue Wirkung dieser C:O-Doppelbindung kennen: dieselbe erleichtert in Verbindung mit der Carboxylgruppe den Eintritt von Quecksilber an Stelle eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatoms. Nichts lag deshalb näher, als zu untersuchen, ob noch andere Doppelbindungen in ähnlicher Weise begünstigend auf die Substitution von Wasserstoff durch Quecksilber einwirken.

In der That zeigte es sich, dass bei einer Säure mit Aethylenbindung, der Crotonsäure, ganz ähnliche Beobachtungen gemacht werden konnten, wie sie soeben bei den Ketonsäuresalzen beschrieben sind.

Trägt man in eine wässrige Lösung von käuflicher, fester Crotonsäure die berechnete Menge Quecksilberoxyd ($\frac{1}{2}$ Molekül) ein, so wird aus dieser Lösung durch Natronlauge kein Oxyd, wohl aber durch Schwefelwasserstoff Sulfid ausgefällt. Die Bildung des Quecksilbersubstitutionsproductes vollzieht sich hier entweder so rasch, dass es garnicht zur Abscheidung von Oxyd kommt, oder das Quecksilber wandert sofort in die Kohlenstoffkette, ohne dass vorher das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe substituiert wird.

Es liegt nach diesem nahe, den Einfluss anderer Doppelbindungen, z. B. der C:N-Bindung, wie diese beispielsweise bei den Isonitrososäuren vorhanden ist, in dem angedeuteten Sinne zu untersuchen.

Schliesslich sind auch a fortiori bei dreifachen Bindungen ähnliche Wirkungen zu vermuthen; zu dieser Untersuchung werden Propiolsäure und Cyanessigsäure ein geeignetes Material abgeben.

¹⁾ Ann. d. Chem. 306, 114; diese Berichte 33, 666.