

534. Julius Sand und Fritz Singer:
Mercuri-Verbindungen aus Terpeneol und Dimethylheptenol.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 11. August 1902.)

Vor zwei Jahren ist von K. A. Hofmann und J. Sand mitgetheilt worden ¹⁾, dass Substanzen mit Aethylendoppelbindung Mercurisalze zu addiren vermögen unter Bildung von Körpern, die Quecksilber direct an Kohlenstoff gebunden enthalten. Es wurden seiner Zeit nur vier Olefinderivate auf diese Additionsfähigkeit hin untersucht und bei Aethylen und Allylalkohol die unerwartete Beobachtung gemacht, dass bei beiden gleichzeitig die Quecksilber-Substitutionsproducte gesättigter Alkohole und Sauerstoffäther auftreten.

Aus Aethylen wurden dargestellt:

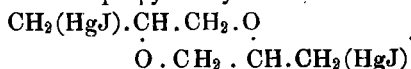
I. Quecksilberäthanolsalze, z. B. $\text{CH}_2(\text{HgJ})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$.

II. Diquecksilberdiäthyläthersalze, z. B. $[\text{CH}_2(\text{HgJ})\cdot\text{CH}_2]_2\text{O}$.

Aus Allylalkohol:

III. Quecksilberpropylenglykolsalze, z. B. $\text{CH}_2(\text{HgJ})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$.

IV. Diquecksilberdipropylenoxydsalze, z. B.



Die aufgestellten Constitutionsformeln konnten begründet ²⁾ werden durch Abbau des Jodides I zu Glykoljodhydrin, durch Darstellung des Morpholins aus dem Jodid II und durch die Entquecksilberung des Jodides III zu Diepikjodhydrin, dem Derivat eines cyclischen Aethers.

Diese eigenthümliche Fähigkeit der Mercurisalze, Sauerstoffcondensationen einzuleiten, veranlasste zu weiteren Versuchen, und wir haben im Terpeneol und einem synthetisch aus Methylheptenon dargestellten Dimethylheptenol Substanzen gefunden, die mit Mercurisalzen ebenfalls, ausser mercurirten Alkoholen, Mercuri-Verbindungen mit oxydartig gebundenem Sauerstoff liefern.

Aus Aethylen und Allylalkohol resultiren diese substituirten Sauerstoffäther durch Wasseraustritt aus zwei Molekülen der einfachen, 1 Atom Quecksilber enthaltenden Alkohole; beim Terpeneol aber (ähnlich beim Dimethylheptenol) tritt diese Anhydrisirung innerhalb des Moleküles selbst auf.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1340—1364; 2692—2700 [1900].

²⁾ J. Sand, diese Berichte 34, 1385, 2906, 2910 [1901].

Bei passender Behandlung von Terpeneol (Schmp. 35°) mit Mercurinitrat kann man aus dem Reaktionsgemenge drei Hauptsubstanzen isoliren:

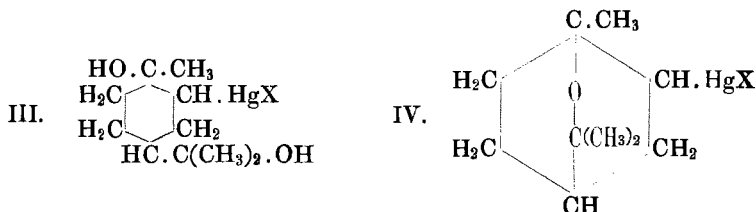
- I. Quecksilbercineoljodid, $C_{10}H_{17}OHgJ$,
- II. stabiles (α)-Quecksilber-*trans*-terpinjodid, $C_{10}H_{19}O_2HgJ$,
- III. labiles (β)-Quecksilber-*trans*-terpinjodid, $C_{10}H_{19}O_2HgJ$,

Wir wollen zunächst kurz unsere Ausichten über die Entstehungsweise dieser drei Grundkörper anführen und dann das Verfahren darlegen, das gestattet, die im Folgenden benutzten Constitutionsbilder experimentell zu begründen.

Man kann die Reaction zwischen Terpeneol (I) und Mercurisalzen HgX_2 so formuliren, dass zunächst der Ester (II) der betreffenden Mineralsäure entsteht:



Dieser Ester (II) wird nun in normaler Weise verseift, und man erhält Salze der Structur (III):



Wir haben zwei isomere Jodide der Zusammensetzung $C_{10}H_{19}O_2HgJ$ isolirt, die dieser Constitutionsformel III entsprechen. Beide Jodide sind aufzufassen als quecksilber-substituirte *trans*-Terpine, denn beide liefern, mit Natriumamalgam oder mittels elektrischen Stromes reducirt, ausschliesslich und in sehr guter Ausbeute das freie *trans*-Terpin vom Schmp. 156°. Auf die Isomerie der beiden Jodide $C_{10}H_{19}O_2HgJ$ wird später zurückzukommen sein.

Die Verseifung des hypothetischen Esters II kann aber auch intramolekular erfolgen. Man erhält dann unter Austritt von Mineralsäure Substanzen der Form IV, denn das Jodid $C_{10}H_{17}OHgJ$ lieferte bei geeigneter Reduction weder Terpeneol, noch *cis*-, oder *trans*-Terpin, sondern fast quantitativ ein leicht bewegliches Oel, freies Cineol, dessen ätherische Lösung mit Chlor- und Brom-Wasserstoff Niederschläge giebt. Das Oel verbindet sich auch mit Ferrocyanwasserstoff zu einer krystallisirten Verbindung. Wir fassen daher das Salz $C_{10}H_{17}OHgJ$ als Quecksilbercineoljodid auf. Keine der hier

untersuchten Substanzen liess beim Ersatz der Quecksilbergruppe durch Wasserstoff *cis*-Terpin oder Terpinhydrat entstehen; statt des theoretisch zu erwartenden Quecksilber-*cis*-Terpins war nur dessen inneres Anhydrid, das Quecksilbercineol, zu fassen.

Ein Nebenproduct, dessen Unlöslichkeit in organischen Solventien weitere Reinigung verhinderte, wurde nicht analysirt, es liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam reines Terpeneol vom Schmp. 35°.

Die Constitution der hier angedeuteten Jodide wurde durch Ersatz der an Kohlenstoff gebundenen -HgJ-Gruppe durch Wasserstoff ermittelt.

Es diente dazu eine Methode, die bei analogen Verbindungen bekannter Structur zuerst erprobt wurde.

Das aus Aethylen zu gewinnende Quecksilberäthanoljodid, $\text{CH}_2(\text{HgJ})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ ¹⁾, giebt mit Mineralsäuren quantitativ Aethylen, mit Jod erhält man Glykoljodhydrin, mit alkalischer Stannitlösung Quecksilberdiäthanol. Bei der Reduction des Jodides mit Natriumamalgam oder durch elektrolytische Wasserstoffzufuhr erhält man dagegen reinen Aethylalkohol (identificirt durch die Jodoformreaction und die Analyse von Silberacetat).

Ganz analog liess die Reduction des Quecksilberpropanoljodides²⁾, $\text{CH}_2(\text{HgJ})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$, darzustellen aus Propylen, die auch hier mit Natriumamalgam sehr schnell vorläuft, reinen Isopropylalkohol entstehen (nachgewiesen durch Oxydation zu Aceton, identificirt durch den Schmelzpunkt von Acetoxim).

Es sei bemerkt, dass hiermit nachgewiesen ist, dass bei der Quecksilbersalzaddition an Propylen wie an Terpeneol, das Quecksilber an das wasserstoffreichere Kohlenstoffatom der Doppelbindung tritt, wie wir seinerzeit vorausgreifend angenommen hatten. Soweit zu ersehen war, erfolgt in beiden Fällen die Addition ausschliesslich in dem einen Sinne.

Bevor wir auf die Einzelheiten unserer Versuche eingehen, wollen wir noch einmal die Thatsache berühren, dass zwei isomere Jodide der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{HgJ}$ existiren. Beide Jodide gaben bei der Reduction mit Natriumamalgam *trans*-Terpin³⁾ und sind also beide als mercurirte *trans*-Terpine aufzufassen.

Das bei 38° schmelzende Jodid (β -Quecksilber-*trans*-Terpin) stellt eine labile Form dar, die sich in verschiedener Weise in die bei

¹⁾ Diese Berichte 34, 1388 [1901] ²⁾ Diese Berichte 33, 1355 [1900].

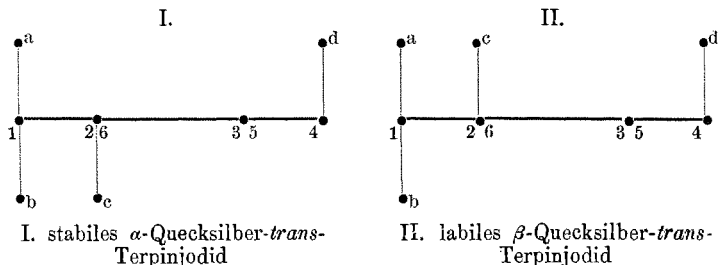
³⁾ Unter diesen Bedingungen wird das labile Jodid nicht in die stabile Form umgelagert. Das Erstere ist in alkalischer Lösung wochenlang unverändert haltbar. Ein besonderer Versuch zeigte, dass freies *cis*-Terpin beim Schütteln mit Natriumamalgam und Wasser nicht in *trans*-Terpin übergeht.

144° schmelzende stabile Modification, das α -Jodid, umlagern lässt. Diese Umlagerung erfolgt kaum in der alkalischen Lösung des β -Jodides.

Die beiden Isomeren unterscheiden sich charakteristisch durch Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse und das Verhalten gegen Mineralsäuren.

Die Isomerie der beiden Quecksilber-*trans*-terpinjodide lässt sich vielleicht von stereochemischen Gesichtspunkten aus discutiren, die den theoretischen Vorstellungen v. Baeyer's über die Isomerie der beiden Hexahydro-*o*-phtalsäuren entnommen sind.

Bezeichnet man in den beiden isomeren Quecksilber-*trans*-Terpinen die vier Substituenten des Hexamethylenringes CH₃, OH, HgJ, C₃H₇O der Reihe nach mit a, b, c, d, und deutet man die Ebene des Kohlenstoffsechsrings in Projection durch die Grade von 1—6 an, so gelangt man zu folgenden schematischen Raumbildern:



Wir haben hier die mehr symmetrische Configuration I dem stabilen α -Jodid zugeschrieben. Es war dafür folgende chemische Thatsache maassgebend.

Alle aus Olefinderivaten gewonnenen Quecksilberalkohole vom allgemeinsten Typus, $\begin{matrix} & \diagdown & & \diagup \\ & C(OH) & & C.HgJ \\ & \diagup & & \diagdown \end{matrix}$, geben mit Mineralsäuren das ungesättigte Ausgangsmaterial $>C:C<$ zurück. Das Hydroxyl fällt gleichzeitig mit der HgJ-Gruppe als Mercurisalz ab. In unserem Falle müssen durch Säuren die beiden Substituenten b und c gleichzeitig weggespalten werden unter Rückbildung von Terpeneol, und das wird leichter erfolgen, wenn b und c auf derselben Seite der Ringebene liegen. In der That erfolgt die Zersetzung durch Säuren weit rascher bei der stabilen α -Form. Dieses Jodid wird, mit verdünnter Salpetersäure übergossen, nach wenigen Augenblicken gelb, dann roth durch ausgeschiedenes Jodquecksilber, das labile β -Jodid bleibt unter genau gleichen Bedingungen über eine halbe Stunde farblos.

Weitere Einzelheiten, auch die Versuche mit Dimethylheptenol, finden sich im Folgenden angeführt.

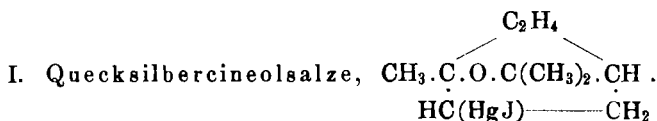
Die Einwirkung von Terpeneol (Schmp. 35°) auf Mercurisalze erfolgt glatt nur unter bestimmten Versuchsbedingungen. Schüttelt man saure Mercurinitratlösungen mit ätherischem Terpeneol, so kann

man nach dem Alkalisigmachen charakterisirte Producte nicht gewinnen. Aus Mercurisulfatlösung und Terpeneol erhält man nur eine amorphe, alkaliunlösliche Fällung.

Wir erhielten jedoch bei folgender Arbeitsweise schön krystallisierende Verbindungen in reichlicher Menge:

Man löst 21,6 g gelbes Quecksilberoxyd in 80 ccm 20-procentiger Salpetersäure und 15,4 g krystallisirtes Terpeneol¹⁾ in Aether. Man versetzt nun die Mercurinitratlösung mit 10-procentiger Kalilauge bis sich weisses, basisches Mercurinitrat abscheidet. Diesen Niederschlag löst man durch Schütteln mit einer nicht zu grossen Menge der Terpeneollösung wieder auf, giebt neue Mengen Kalilauge zu, bis wiederum basisches Mercurinitrat ausfällt, das abermals durch Zusatz von Terpeneollösung und heftiges Schütteln zum Verschwinden gebracht wird. Man führt mit dieser alternirenden Behandlung fort, bis schliesslich ein neuer Zusatz von Kalilauge die Flüssigkeit schwarz färbt. Man bringt dann in einen Scheidetrichter, filtrirt die wässrige Schicht von der geringen Menge Quecksilberoxydul ab und hat nun fast alles Quecksilber im alkalischen Filtrat.

Hat man so in vier Portionen 86,4 g Quecksilberoxyd und 61,6 g Terpeneol verarbeitet, wozu im Ganzen ca. 700 ccm 10-procentiger Kalilauge erforderlich sind, so bestimmt man den Quecksilbergehalt der alkalischen Lösung gewichtsanalytisch und giebt zu ihr nochmals 60 g Aetzkali, das in wenig Wasser gelöst war. Aus dieser stark alkalischen Lösung kann man mit der berechneten Menge Jodkalium (zwischen 60 und 65 g) die Reactionsproducte in drei Fractionen abscheiden. Es fällt nämlich das alkaliunlösliche Quecksilbercineoljodid direct aus, das Filtrat davon setzt nach einigen Tagen Krystallkrusten ab, die α -Quecksilber-*trans*-Terpinjodid enthalten, und die von dieser Substanz abfiltrirte Lösung liefert beim Einleiten von Kohlensäure das bei 38° schmelzende Jodid des β -Quecksilber-*trans*-Terpins. Diese dritte Fraction ist der Menge nach Hauptproduct der Reaction.



Wie oben angegeben, fällt aus der mit Aetzkali im stärksten Ueberschuss versetzten alkalischen Quecksilberlösung mit Jodkalium ein weisses, festes Jodid aus, das sich rasch absetzt und sehr gut auswaschen lässt. Ausbeute aus 86 g Quecksilberoxyd 16 g.

Das Jodid krystallisirt aus heissem Alkohol in sehr schönen, diamantglänzenden, kleinen Prismen. Bei 115° Gelbfärbung. Schmp.

¹⁾ Jetzt ein sehr billiges Ausgangsmaterial.

152—154° (Zersetzung). Zur Analyse wurde dreimal aus Alkohol umkrystallisirt.

0.222 g Sbst.: 0.2037 g CO₂, 0.069 g H₂O. — 0.2552 g Sbst.: 0.1057 g Hg. — 0.342 g Sbst.: 0.1677 g AgJ. — 0.2169 g Sbst.: 0.1952 g CO₂, 0.070 g H₂O. — 0.2682 g Sbst.: 0.1115 g Hg, 0.1325 g AgJ.

C₁₀H₁₇OJHg.

Ber. C 25.00, H 3.54, J 26.46, Hg 41.67.

Gef. » 25.03, 24.74, » 3.48, 3.58, » 26.42, 26.70, » 41.42, 41.58,

Die Jod- und Quecksilber-Bestimmungen geschahen stets durch Glühen der Substanz mit halogenfreiem Kalk, dem zwischen zwei Rohrverjüngungen ausgeglühtes Kupferoxyd vorgelegt war.

Das Quecksilbercineoljodid ist unlöslich in Alkalilauge und Jodkaliumwasser, löslich in starken Mineralsäuren (Zersetzung), schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, spielend leicht in kaltem Benzol und Chloroform.

Da das Quecksilbercineoljodid in Alkalilauge unlöslich und daher zu gewissen Versuchen weniger geeignet ist, so haben wir auch das entsprechende alkalilösliche Chlorid hergestellt.

Man versetzt die alkalische Lösung aus Terpeneol und Mercurinitrat, wie oben bereitet, mit der berechneten Menge Chlorkalium und leitet am nächsten Tage Kohlensäure ein. Die reichliche Fällung wird getrocknet, mit wenig kaltem Alkohol verrieben und das Unge löste aus Alkohol zweimal umkrystallisirt.

Verfilzte Nadeln, weiss, ohne Glanz. Constanter Schmelzpunkt sehr scharf 162°. Löslichkeitsverhältnisse, von Alkalien abgesehen, wie beim Jodid.

0.2233 g Sbst.: 0.2508 g CO₂, 0.0914 g H₂O. — 0.1620 g Sbst.: 0.0966 g HgS.

C₁₀H₁₇OClHg. Ber. C 30.88, H 4.38, Hg 51.48.

Gef. » 30.64, » 4.58, » 51.40.

Für diese beiden Salze, C₁₀H₁₇O.HgX, kommen nur zwei Formeln in Betracht, die eines quecksilbersubstituirten Terpeneols und die eines Cineols. Die Stellung des Quecksilbers am methylfreien Kohlenstoffatom ist dadurch bewiesen, dass die weiter unten abgehandelten Glykolverbindungen beim Ersatz des Quecksilbers durch Wasserstoff ausschliesslich *trans*-Terpin und nie Dihydropinolphhydrat lieferten.

Es wurden 13 g des Jodides C₁₀H₁₇OJHg mit Wasser und mehr als der berechneten Menge 2-procentigen Natriumamalgams heftig geschüttelt. Dieses Jodid wird weit langsamer reducirt als alle anderen untersuchten Jodide. Wenn die Krystalle verschwunden sind, wird ausgeäthert. Der trockne Aether hinterlässt in fast quantitativer Ausbeute ein leicht bewegliches Oel, das auch bei langem Stehen und Einimpfen mit Terpeneolkrystallen nicht erstarrt.

Wir führen hier gleich an, dass uns eine andere (amorphe) Substanz beim Schütteln mit Natriumamalgam, das mit dem Reaktionsgemisch stundenlang in Berührung gelassen wurde, thatsächlich die grossen rhombischen Tafeln des Terpeneols, vom Schmp. 35° geliefert hat. Die Doppelbindung des Terpeneols scheint also unter diesen Bedingungen nicht reducirt zu werden.

Das Chlorid $C_{10}H_{17}OHgCl$ wird schneller reducirt und giebt dasselbe Oel. Das Oel liefert nun in ätherischer Lösung Niederschläge mit Aetherlösungen von Chlor- und Brom-Wasserstoff. Es vereinigt sich mit Ferrocyanwasserstoff zu einer krystallisirten Verbindung¹⁾.

Leider ist dem Oele stets noch etwas unverändertes Ausgangsmaterial vom Schmp. 152° beigemischt, und die Niederschläge mit Halogenwasserstoffen sind quecksilberhaltig. Aber die Niederschläge verdanken ihre Entstehung doch den basischen Eigenschaften des Cineolsauerstoffes. Concentrirte, ätherische Lösungen der Jodide $C_{10}H_{17}OHgJ$ und $C_{10}H_{19}O_2HgJ$ bleiben bei Zusatz von ätherischer Salzsäure absolut klar, denn diese Salze zerfallen dabei in Terpeneol, Wasser und Mercurihalogensalz. Die reichlichen, weissen Niederschläge, die wir aus dem Oel mit Salzsäure erhielten, enthalten, ausser dem Cineolhydrochlorid, vielleicht Doppelsalze vom Typus $C_{10}H_{18}O.HCl + HgCl_2$, die den Doppelsalzen $HgCl_2 + KCl$ entsprechen würden.

Da wir ausserdem aus dem Jodid $C_{10}H_{17}OHgJ$ in Benzollösung mit Benzoylchlorid und Pyridin ein Benzoat nicht erhalten konnten, so schliessen wir, dass das Jodid sich nicht vom Terpeneol, sondern vom Cineol ableitet.

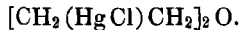
Wir haben dann das Quecksilbercineolchlorid nach dem Dimroth'schen Verfahren in alkalischer Lösung mit alkalischer Stannitlösung reducirt. Es scheidet sich sofort die Hälfte des Quecksilbers metallisch ab. Es wurde ausgeäthert und aus Aether ein alkaliunlösliches, chlorfreies Oel gewonnen, das auf Zinnchlorürlösung nicht mehr einwirkte. Wir haben diese Substanz, nach ihrer Synthese Quecksilberdicineolyl, $Hg(C_{10}H_{17}O)_2$ dargestellt, weil wir annahmen, dass diese Verbindung noch stärker basisch sein müsste als das freie Cineol. Denn das stark basische Quecksilberatom ist hier nur an basische Reste gebunden.

Aber leider wird das Quecksilberdicineolyl durch Säuren zu leicht in Mercurisalz und Terpeneol gespalten. Versetzt man die ätherische Lösung dieser Substanz mit ätherischer Salzsäure, so bleibt die Lösung, die dann nur Sublimat, Wasser und Terpeneol enthält, vollkommen klar. Mit ätherischer Oxalsäure erhält man allerdings eine reichliche,

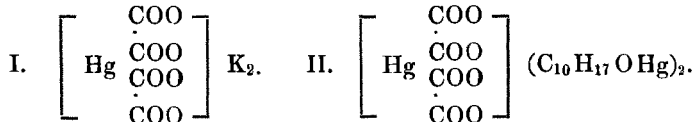
¹⁾ Dargestellt nach der Vorschrift von Baeyer und Villiger, diese Berichte 34, 2690 [1901].

weisse Fällung, aber die Entstehung dieses Products ist in folgender Weise aufzufassen:

Quecksilbermorpholin, $\text{Hg} \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{O}$, dargestellt aus Aethylen, liefert mit Salzsäure quantitativ Aethylen zurück; mit Mercurisalzen¹⁾ entstehen die Quecksilberdiäthyläthersalze, z. B. mit HgCl_2 :



Ebenso entstehen aus Quecksilberdicineolyl und Oxalsäure Terpeneol und Mercurioxalat. Das Mercurisalz addirt sich dann an unangegriffenes Quecksilberdicineolyl, und es entsteht Quecksilbercineoloxalat, $(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OHg})_2\text{C}_2\text{O}_4$. Unsere Oxalsäurefällung besteht aus einem Doppelsalz von Mercurioxalat mit Quecksilbercineoloxalat, das in der Zusammensetzung dem Quecksilberkaliumoxalat entspricht. Dieses ist nach V. Kohlschütter²⁾ aufzufassen als ein Kaliumsalz der Oxaloquecksilbersäure der Formel I. Unsere Oxalatverbindung ist dann nach Kohlschütter ein complexes Salz der Formel II.



0.2758 g Sbst.: 0.1726 g HgS. — 0.1314 g Sbst.: 0.1295 g CO_2 , 0.0413 g H_2O .

$\text{Hg}(\text{CO}_2)_4(\text{Hg} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O})_2$. Ber. C 26.61, H 3.14, Hg 55.40.
Gef. » 26.88, » 3.51, » 53.94.

Man findet somit den Quecksilberwerth zu niedrig. Aber es erscheint die Annahme zulässig, dass die Sauerstoffatome in den beiden Cineolresten hier zur Oxoniumsalzbildung Anlass geben. Nach den allgemeinen Erfahrungen können auf zwei basische Sauerstoffatome ein Säureäquivalent kommen.

Darnach wäre unsere Substanz zu schreiben:

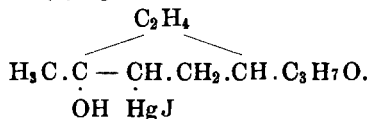
$\text{Hg}(\text{CO}_2)_4(\text{Hg} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O})_2 + \frac{1}{2} \cdot \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ ³⁾. Ber. C 26.62, H 3.11, Hg 53.24.
Gef. » 26.88, » 3.51, » 53.94.

Aus dem Quecksilbercineoljodid entsteht beim Schütteln mit der berechneten Menge Jod in Aether schon bei Zimmertemperatur Jodquecksilber, sowie ein farbloses, flüssiges Jodid (Monojodecineol?), das ebenfalls in ätherischer Lösung mit Chlorwasserstoff gefällt wird.

¹⁾ Es ist dies eine typische Reaction der Quecksilberdialkyle.

²⁾ Habilitationsschrift, München 1902. S. 68. cf. diese Berichte 35, 483 [1902].

³⁾ Vergl. dagegen das oxalsaure Cineol (v. Baeyer u. Villiger, diese Berichte 35, 1212 [1902]).

II. Stabiles (α)-Quecksilber-*trans*-Terpinjodid,

Fügt man zu der aus Terpeneol und Mercurinitrat dargestellten alkalischen Quecksilberlösung, ohne weiteren Zusatz von Aetzkali, die berechnete Menge Jodkalium, so fällt Quecksilbercineoljodid, verunreinigt mit den beiden Quecksilber-*trans*-Terpinjodiden aus. Das Filtrat von dieser halbfesten Fällung schied nach einigem Stehen weisse Krystallkrusten ab, die, gewaschen, getrocknet und aus Benzol zweimal umkrystallisirt wurden. Glänzende, farblose Kryställchen, lichtempfindlich. Bei 120° erfolgt Rothfärbung Schmp. 144° (Zersetzung).

0.2505 g Sbst.: 0.2208 g CO₂, 0.0902 g H₂O. — 0.2085 g Sbst.: 0.0834 g Hg. — 0.3928 g Sbst.: 0.1574 g Hg, 0.1863 g AgJ.

C₁₀H₁₉O₂HgJ. Ber. C 24.10, H 3.81, J 25.50, Hg 40.16.

Gef. » 24.04, » 4.00, » 25.62, » 40.00, 40.07.

Das Jodid ist löslich in stark überschüssiger Kalilauge (eine Lösung der Substanz in zu wenig Kalilauge scheidet das Salz nach einiger Zeit spontan ab). Schwer löslich in kaltem Benzol und Essigester, leicht in Alkohol, Aether und in heissem Benzol.

Am bequemsten erhält man das α -Quecksilber-*trans*-Terpinjodid durch Umlagerung aus dem β -Quecksilber-*trans*-Terpinjodid. Lässt man z. B. eine ätherische Lösung des β -Jodids im Vacuum eindunsten, so scheidet sich zuerst eine feste Substanz aus, die aus Benzol umkrystallisirt wird. Schmelzpunkt 144°, also identisch mit dem α -Jodid.

0.2447 g Sbst.: 0.2159 g CO₂, 0.0367 H₂O.

C₁₀H₁₉O₂HgJ. Ber. C 24.10, H 3.81.

Gef. » 24.07, » 3.96.

Das α -Quecksilber-*trans*-Terpinjodid vermag sich mit Alkohol zu einem ziemlich beständigen Alkoholat zu vereinigen. Das Jodid löst sich sehr leicht in kaltem, absolutem Alkohol. Aus dieser Lösung scheiden sich nach einigen Stunden glänzende Nadeln ab. Sie werden aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, wobei man weitgehende Uebersättigungserscheinungen beobachten kann.

Das Alkoholat C₁₀H₁₉O₂HgJ + C₂H₆O schmilzt unscharf bei 123—125° (Rothfärbung).

Die lufttrockne Substanz wurde analysirt.

0.1732 g Sbst.: 0.1688 g CO₂, 0.0777 g H₂O. — 0.255 g Sbst.: 0.0943 g Hg. — 0.1396 g Sbst.: 0.1338 g CO₂, 0.0574 g H₂O.

C₁₀H₁₉O₂JHg + C₂H₆O. Ber. C 26.47, H 4.59, Hg 36.76.

Gef. » 26.58, 26.15, » 4.98, 4.62, » 36.98.

Directe Bestimmung des Alkoholgehaltes war unmöglich, der Gewichtsverlust bei 100° betrug 18 pCt.

Als »Krystallalkoholverbindung« fassen wir die Substanz auf, weil sie, frisch bereitet in siedendem Benzol gelöst, wieder in das einfache Jodid übergeht. Aus der Benzollösung scheiden sich beim Erkalten die Blättchen des α -Quecksilber-*trans*-Terpinjodides vom Schmp. 144° ab.

0.2553 g Sbst.: 0.2277 g CO₂, 0.088 g H₂O.

C₁₀H₁₉O₂HgJ. Ber. C 24.10, H 3.81.

Gef. » 24.33, » 3.89.

Reduction des α -Quecksilber-*trans*-Terpinjodides.

Man schüttelt 3 g reines Jodid vom Schmp. 144° in wässriger Suspension mit überschüssigem, zweiprocentigem Natriumamalgam. Nach einer Stunde ist alles Quecksilber aus der zunächst entstehenden alkalischen Lösung verschwunden. Man äthert aus und behandelt den Eindampfrückstand der wässrigen Lösung ebenfalls mit Aether. Der Aether hinterlässt centrisch vereinigte Nadeln vom Schmp. 155°. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Essigester liegt der Schmelzpunkt bei 156°, wie für *trans*-Terpin angegeben. Ausbeute 0.8—0.9 g, statt 1 g.

0.1372 g Sbst.: 0.3492 g CO₂, 0.1434 g H₂O.

C₁₀H₂₀O₂. Ber. C 69.77, H 11.63.

Gef. » 69.43, » 11.70.

Noch bequemer ist die elektrolytische Reduction:

In der alkalischen Lösung des α -Quecksilber-*trans*-Terpinjodides (Kalilauge 1 : 10) steht ein Platinblech, das mit 400 qcm nutzbarer Oberfläche als Kathode dient.

Die Kupferanode, in Kalilauge eingesenkt, ist von der Kathodenflüssigkeit durch eine Thonzelle getrennt. Spannung 6 Volt. Stromstärke 1.5—2.0 Ampère. Man elektrolysiert, bis alles gelöste Quecksilber aus der Kathodenflüssigkeit verschwunden ist. Das Quecksilber haftet am Platin¹⁾. Die Stromausbeute sinkt rasch mit wachsender Verarmung der zu reducirenden Flüssigkeit an gelöstem Quecksilber. Aus der reducirten Flüssigkeit gewinnt man, wie oben, reines *trans*-Terpin vom Schmp. 156°.

Durch diese Reductionen ist die Ortsbestimmung für den HgJ-Substituenten des Hexamethylenringes gelungen und die Zugehörigkeit des Glykoles C₁₀H₁₉O₂HgJ zur *trans*-Terpin-Reihe bewiesen.

¹⁾ Wir beabsichtigen, diese elektrochemische Reduction zur quantitativen Analyse der alkalilöslichen, organischen Jodquecksilberverbindungen zu verwenden.

Behandelt man die Jodidfraction II zur Gewinnung des α -Quecksilber-*trans*-Terpinjodides mit heissem Benzol, so hinterbleibt eine gefärbte, zusammengesinterte Masse, aus der man mit kochendem Alkohol noch etwas der Alkoholatverbindung $C_{10}H_{18}O_2HgJ + C_2H_6O$ gewinnen kann. Der nun bleibende Rückstand, durch mehrstündiges Schütteln mit Wasser und Natriumamalgam reducirt, liefert beim Ausäthern ein Oel, das beim Einimpfen einer Spur festen Terpeneols nach kurzer Zeit zu schönen, grossen Krystallen erstarrt. Sie schmelzen bei 35° . Die amorphe Substanz leitet sich also vom Terpeneol ab.

Wir wollen hier auch kurz Versuche anführen, durch die von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Genssler, die Zulässigkeit dieses Reducionsverfahrens zu Constitutionsbestimmungen erprobt wurde.

Reines Quecksilberäthanoljodid, für das die Constitution $CH_2(HgJ).CH_2.OH$ sichergestellt ist, liefert mit Salzsäure quantitativ Aethylen.

Reducirt man aber die Substanz mit Wasser und Natriumamalgam, oder elektrolytisch in alkalischer Lösung an Platinkathoden, so erhält man quecksilberfreie Lösungen, die destillirt wurden. Das Destillat (starke Jodoformreaction) wird mit weniger als der berechneten Menge Kaliumpermanganat erhitzt.

Das Filtrat vom Manganschlamm wird eingedampft, mit Alkohol extrahirt. Der Rückstand aus der alkoholischen Lösung wird mit Silbernitrat versetzt, das ausfallende Silbersalz mit kaltem Wasser gewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Hierbei scheiden sich reichliche Mengen der charakteristischen Silberacetat-Nadeln ab.

0.1756 g Sbst.: 0.1132 g Ag.

$C_2H_3O_2Ag$. Ber. Ag 64.67. Gef. Ag 64.47.

Durch Reduction des Quecksilberäthanoljodids entsteht also Aethylalkohol.

Für das aus Propylen gewonnene Quecksilberpropanoljodid stellten K. A. Hofmann und Sand ¹⁾ seiner Zeit die Formel



auf.

Das Jodid wurde mit Natriumamalgam reducirt, die reducirte alkalische Lösung mit Schwefelsäure schwach angesäuert, die berechnete Menge Silbernitrat zugegeben und das Filtrat vom Jodsilber mit der theoretischen Menge Kaliumdichromat und concentrirter Schwefelsäure bei 100° am Rückflusskühler oxydirt. Nach dem Neutralisiren mit Kalilauge wurde abfiltrirt und die erste, stark nach Aceton riechende Hälfte des Destillats mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda versetzt, und am nächsten Tage ausgeäthert.

Der Aetherrückstand erstarrt zu einem reinen Acetoxim vom Schmp. 60° .

¹⁾ Diese Berichte 33, 1354 [1900].

Dieses bei 30° schmelzende Jodid lieferte beim Reduciren mit Natriumamalgam dasselbe freie *trans*-Terpin (Schmp. 156°), wie das bei 140° schmelzende, isomere Jodid.

Umlagerung des (β)-Quecksilber-*trans*-Terpinjodids
in die α -Form.

Das reine β -Jodid (Schmp. 38°) löst sich in kaltem Essigester sehr leicht auf. Erhitzt man diese Lösung, so scheidet sich in der Hitze plötzlich eine weisse Krystallmasse ab, die den Schmp. des α -Jodids (144°) zeigt. Das Essigesterfiltrat vom α -Jodid hinterlässt beim Eindunsten reines, ölförmiges β -Jodid. Es waren etwa zwei Drittel des angewandten β -Jodids der Umlagerung entgangen.

Das reine β -Jodid (Schmp. 38°) löst sich auch spielend leicht in kaltem, absolutem Alkohol. Diese Lösung erstarrt aber bald zu einem Krystallbrei des bei 123—125° schmelzenden Alkoholates. Dieses liefert beim Umlösen aus Benzol reines α -Jodid vom Schmp. 144°.

Wenn man β -Jodid (Schmp. 38°) ohne Vorsichtsmaassregeln aus Benzol umkrystallisirt, so erhält man, je nach der Dauer des Erhitzens, weisse, feste Producte von den Schmpp. 50°, 70°, 108°, 130°, die Gemenge der beiden stereomeren Formen darstellen.

Wir haben auf S. 3174 angegeben, dass man der alkalischen Lösung aus Terpeneol und Mercurinitrat noch eine bedeutende Menge Aetzkali zuführen muss, bevor man die Fällung mit Jodkalium vornimmt. Unterlässt man diesen Zusatz, so mischen sich dem Quecksilbercineoljodid grosse Mengen der Glykoljodide, hauptsächlich β -Quecksilber-*trans*-Terpinjodid, bei. Diese klebrige, halb feste Fällung hinterlässt beim Verreiben mit kaltem Alkohol das Quecksilbercineoljodid; das alkoholische Filtrat wird mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Beim Einengen dieser getrockneten Aetherlösung im Vacuum scheidet sich zunächst eine schön krystallisirte Substanz aus, die durch Schmelzpunkt und Analyse mit dem α -Quecksilber-*trans*-Terpinjodid identificirt wurde. Danach schieden sich aus der abgegossenen Lösung noch drei Krystallisationen von den Schmpp. 130°, 70°, 50° ab, und schliesslich blieb ein farbloses Oel zurück, reines β -Jodid.

Es zeigt also das von uns als β -Quecksilber-*trans*-Terpinjodid bezeichnete, bei 38° schmelzende Salz grosse Neigung, in die bei 144° schmelzende α -Form überzugehen. Sehr langsam nur erfolgt diese Umlagerung in alkalischer Lösung. Es gelingt in keiner Weise, aus der α -Form das ölige Isomere zu regeneriren.

Versuche mit Dimethylheptenol.

Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist, erhält man aus Terpeneol und Mercurinitrat in Folge der günstigen Lage des Terpeneol-

hydroxydes, welche die Bildung eines Pentamethylenoxydringes ermöglicht, Quecksilbercineolverbindungen neben quecksilbersubstituirten Terpinen.

Aehnliche Erscheinungen waren daher auch bei anderen Alkoholen zu erwarten, bei denen Doppelbindung und Hydroxyl dieselben Lagerbeziehungen aufweisen wie beim Terpeneol.

Wir sind zu einem solchen ungesättigten Alkohol auf folgende Weise gelangt:

100 g käufliches Citral wurden nach der Vorschrift von Verley¹⁾ durch Kochen mit Pottaschelösung gespalten in Acetaldehyd und Methylheptenon.

Nach 12-stündigem Erhitzen wurden Methylheptenon und unverändertes Citral mit Wasserdampf übergetrieben, das leichte Oel abgehoben, getrocknet und im Vacuum fractionirt.

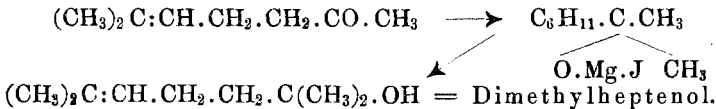
Das Destillat wurde in 6 Fractionen getheilt. Eine Fraction II, die bei 14 mm Druck vollkommen constant bei 74—75° übergegangen war, wog 40 g und bestand aus reinem Methylheptenon. Eine Fraction V (113—115°, 14 mm) war unangegriffenes Citral.

Das reine, bei 74—75° siedende Methylheptenon (14 mm Druck, Quecksilberfaden bis 20° im Dampf) lieferte nach einer Vorschrift von Tiemann ein Semicarbazon, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus Sprit den scharfen Schmelzpunkt 137° zeigte (Tiemann 137—138°). Wir hatten also reines Methylheptenon der Formel



in Händen.

Dieses Keton wurde nach dem Verfahren von Grignard mit Jodmagnesiummethyl in Reaction gebracht, und so aus Methylheptenon in quantitativer Ausbeute ein Alkohol gewonnen, den wir, um an die Gewinnungsweise zu erinnern, Dimethylheptenol genannt haben.



Man lässt zu 7.1 g Magnesiumpulver unter trockenem Aether 45 g Jodmethyl tropfen (Rückflusskühler, starke directe Kühlung). Nachdem die heftige Einwirkung beendigt ist, fügt man durch denselben Tropftrichter nach und nach 39.2 g reines Methylheptenon zur ätherischen Jodmagnesiummethyllösung. Jeder Tropfen des Ketons verbindet sich unter Zischen und Aufschäumen mit dem Grignard'schen Reagens. Man giesst die klare ätherische Lösung in Eiswasser, macht schwefel-sauer, wäscht die ätherische Schicht mit Soda und Wasser, trocknet und destillirt ab.

¹⁾ cfr. Bull. soc. chim. [2] 17, 122 [1897].

Der Aetherrückstand (44.2 g, berechnet 44.2 g) wird im Vacuum destillirt. Das Dimethylheptenol siedet vollkommen constant bei 85—86° (14 mm Druck, uncorrectirt).

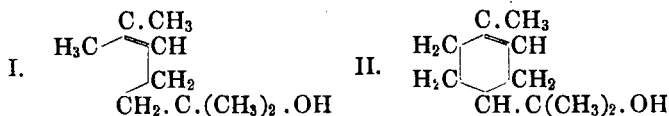
0 1078 g Sbst.: 0.3016 g CO₂, 0.122 g H₂O.

C₉H₁₈O. Ber. C 76.06, H 12.67.

Gef. » 76.30, » 12.58.

Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Geruch weniger angenehm als der des Methylheptenons.

Unser Dimethylheptenol (I)¹⁾ zeigt nun ganz analogen Bau mit Terpinol (II).



In der That verläuft die Einwirkung von Mercurisalzen auf Dimethylheptenol ganz ähnlich wie beim Terpinol.

Man kann ein Jodid der Formel C₉H₁₇OHgJ isoliren, das alkalisch unlöslich ist und vielleicht denselben Pentamethylenoxyd-Ring enthält wie das Quecksilbercineoljodid. Als Hauptproduct tritt auch hier ein quecksilbersubstituirtes Glykol, isolirt als Jodid der Zusammensetzung C₉H₁₉O₂HgJ auf, das ganz dem Quecksilber-*trans*-Terpinen entspricht, auch darin, dass es augenscheinlich in zwei isomeren Modificationen auftritt.

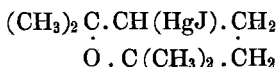
Das Dimethylheptenol reagirt äusserst leicht und glatt mit Mercurisalzen. Wir haben folgendes Verfahren angewandt:

In einem Scheidetrichter löst man 12.7 g reines Mercuriacetat in wenig Wasser und schüttelt mit 5.7 g reinem Dimethylheptenol. Nach wenigen Augenblicken macht man mit 10-procentiger Kalilauge stark alkalisch, wobei sich eine sehr geringe Menge von Quecksilberoxydul ausscheidet. Jetzt schüttelt man die alkalische Flüssigkeit im Scheidetrichter mit Aether und filtrirt die wässrige Schicht. Zum Filtrat fügt man 6.6 g Jodkalium in Wasser.

Es fällt ein öliges Jodid in wasserhellen Tropfen aus, das wie das Quecksilbercineoljodid auch im stärksten Ueberschuss von Aetzlauge unlöslich ist. Das Jodid wird mit Wasser gewaschen, in wenig absolutem Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung eingedunstet. Den Rückstand nimmt man in Aether auf, trocknet, bringt den flüssigen Aetherrückstand theilweise in ein gewogenes Porzellanschiffchen und trocknet über Schwefelsäure im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz.

¹⁾ Die Constitution folgt einwandfrei aus der Synthese.

Nach allem Vorhergegangenen glauben wir uns berechtigt, dem alkaliumlöslichen Jodid die Formel



zuzuschreiben.

0.1718 g Sbst.: 0.142 g CO₂, 0.0564 g H₂O.

C₉H₁₇OJHg. Ber. C 23.07, H 3.63.

Gef. » 22.55, » 3.65.

Das alkalische Filtrat vom alkaliumlöslichen Jodid wird mit Kohlensäure gesättigt und Flüssigkeit sammt Niederschlag ausgeäthert. Der getrocknete Aether hinterlässt ein Oel, das, sich selbst überlassen, erst nach Tagen glänzende Krystallsterne ausscheidet. Erhitzt man aber das Oel mit Benzol, so erstarrt es plötzlich. Die feste Masse (Schmp. 124°) wird aus Benzol umkrystallisirt, wobei man glänzende Kryställchen erhält, die nun bei 124—125° scharf schmelzen. (Gelbfärbung). Das Jodid ist lichtempfindlich. Wir schreiben ihm die Formel (CH₃)₂C(OH).CH(HgJ).CH₂.CH₂.C(OH)(CH₃)₂ zu.

0.1616 g Sbst.: 0.1312 g CO₂, 0.057 g H₂O.

C₉H₁₉O₂JHg. Ber. C 22.20, H 3.91.

Gef. » 22.15, » 3.94.

Alle Anzeichen sprechen dafür, dass auch von diesem Glykolderivat eine niedrig schmelzende, ölige Modification existirt.

Die beiden Jodide C₉H₁₇OJHg und C₉H₁₉O₂JHg unterscheiden sich charakteristisch durch das Verhalten gegen Kalilauge. Löst man beide Jodide in ein paar Tropfen Alkohol und giebt dann zu den alkoholischen Lösungen Wasser, so bleibt die aus dem ersten Jodid erhaltene Emulsion bei Zusatz von Kalilauge bestehen, die Emulsion des Glykoljodids aber giebt mit einem Tropfen Kalilauge sofort eine klare Lösung.

Die Versuche mit Dimethylheptenol werden fortgesetzt.

Zum Schlusse erwähnen wir noch, dass wir auch aus Pinen und Limonen zahlreiche, krystallisirbare Bromide und Jodide erhalten haben, auf deren nähere Untersuchung wir verzichten.

Anhang.

Die Grignard'sche Reaction stellt ein bequemes Mittel dar, um ungesättigte Alkohole zu erzeugen.

Nach Versuchen des Einen von uns wurde z. B. aus dem Zincke'schen α-Bromzimmtaldehyd vom Schmp. 71° mit einer ätherischen Lösung von Jodmagnesiummethyl (es scheiden sich bei der Reaction gelbe, organische Magnesiumverbindungen ab) der Alkohol C₆H₅.CH:CBr.CH(OH).CH₃ gewonnen.

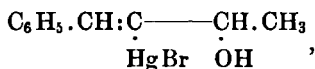
Dieser flüssige 1-Phenyl-2-Brom-3-Methylallylalkohol wurde zur Charakterisirung in Eisessiglösung mit Brom behandelt. Das Bromadditionsproduct wird mit Wasser ausgefällt und aus Benzol umkrystallisirt. Schmp. 121°.

0.2047 g Subst.: 0.2293 g CO₂, 0.0572 g H₂O.

C₁₀H₁₁OBr₂. Ber. C 31.00, H 2.84.

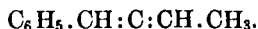
Gef. » 30.56, » 3.10.

Der gebromte, ungesättigte Alkohol sollte dazu dienen, um in acetylirter Form mit Natriumamalgam nach dem alten Frankland'schen Verfahren Natriumbromid und das Acetylderivat der Verbindung Hg(C₁₀H₁₁O)₂ zu liefern, die mit Quecksilberbromid sicher in zwei Moleküle,



überführbar sein müsste.

Dieses Quecksilbersalz konnte dann möglicher Weise — ebenso wie Quecksilberäthanolbromid, CH₂(HgBr)·CH₂·OH, mit Säuren quantitativ Aethylen liefert — mit Salzsäure spaltbar sein in Mercurisalz und in Phenylmethylallen:



Die Frankland'sche Natriumamalgam-Reaction verläuft aber hier in unübersichtlicher Weise.

Behufs Gewinnung von Ausgangsmaterial für verschiedenartige Zwecke wurde dann die Grignard'sche Reaction auch auf Mesityloxyd und Zimtaldehyd ausgedehnt.

Der aus Zimtaldehyd und Jodmagnesiummethyl in üblicher Weise dargestellte 1-Phenyl-3-methyl-allylalkohol geht bei 9 mm Druck vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 132.5° (corr.) über.

0.1717 g Subst.: 0.508 g CO₂, 0.1216 g H₂O.

C₁₀H₁₂O. Ber. C 81.08, H 8.10.

Gef. » 80.64, » 7.86.

Zum Schlusse sei erwähnt, dass beim Einleiten von Stickoxydgas in die ätherische Lösung von Jodmagnesiummethyl ein schweres Oel sich ausscheidet. Das Reactionsgemisch wurde in Wasser gegossen, mit Schwefelsäure angesäuert und wiederholt ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde dann mit frisch bereitetem, alkalifreiem Kupferoxyd und Wasser geschüttelt und das wässrige Filtrat eingedunstet.

Es hinterbleiben dunkelviolette, lange Nadeln (krystallwasserfrei), die in Benzol sehr leicht löslich sind. Sie wurden aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Verbindung ist nach der Analyse — da die Substanz sich beim Erhitzen unter Feuerscheinung sehr heftig zersetzt, stimmen die bisher erhaltenen Analysenzahlen nicht ganz genau — aufzufassen als das Cuprisalz des Methylnitramins.

535. H. Thoms und R. Beckstroem: Ueber die Bestandtheile des Calmusöles. I.

[Aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. August 1902.)

Im vorigen Jahre veröffentlichten wir bereits in diesen Berichten¹⁾ eine vorläufige Mittheilung über die Bestandtheile des Calmusöles zu dem Zwecke, uns die ungestörte Weiterarbeit zu sichern. Nachdem die Arbeiten, soweit sie die Analyse des Oeles betreffen, ihren Abschluss gefunden haben, mögen sie hier zusammenfassend aufgeführt werden.

Das Untersuchungsmaterial bestand aus einer von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig freundlichst zur Verfügung gestellten Fraction vom spec. Gewicht 1.0254 bei 20°. Ihr optisches Drehungsvermögen ist bei 26° im 2 cm-Rohr = - 0.68°. Sie destillirte bei gewöhnlichem Druck in der Hauptmenge zwischen 272° und 340°. Die Analyse ergab:

0.1059 g Sbst.: 0.2947 g CO₂, 0.0905 g H₂O. — 0.1832 g Sbst.: 0.5094 g CO₂, 0.1570 g H₂O.

Gef. C 75.89, 75.83, H 9.56, 9.59.

Freie Säuren.

Da das Oel auch nach dem Rectificiren eine saure Reaction zeigte, wurden 600 g desselben nach dem Verdünnen mit Aether wiederholt mit 2-procentiger Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt und die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten wässrigen Ausschüttelungen der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Das mit Natriumcarbonat neutralisirte Destillat, auf ca. 100 ccm eingedunstet, wurde mit Silbernitrat gefällt. Der Niederschlag betrug 4.5 g. Seine Analyse lieferte auf heptylsaures Silber stimmende Werthe.

0.1800 g Sbst.: 0.2352 g CO₂, 0.0854 g H₂O, 0.0822 g Ag.

C₇H₁₃O₂Ag. Ber. C 35.44, H 5.53, Ag 45.54.

Gef. » 35.64, » 5.31, » 45.47.

¹⁾ Diese Berichte 34, 1021 [1901].