

2 g dieser Base wurden in Bitartrat verwandelt etc., wie oben. Nach 24 Stunden langem Stehen war auch hier ein Krystallkuchen entstanden, der aber in einer deutlich sichtbaren Mutterlauge eingebettet war. Die Krystalle wurden auch hier abgepresst und lieferten 3 g trocknes Bitartrat, während 3.3 g hätten erhalten werden müssen, während die Base aus dem Presspapier 0.55 g Chlorhydrat, entsprechend 0.94 g Bitartrat, lieferte. Der Rechnung nach hätten 1.1 g gefunden werden müssen.

Wie man sieht, wird hier die Rechnung durch den Versuch durchaus bestätigt, wenn man von den kleinen Versuchsfehlern absieht.

So liefert denn auch dieser Versuch einen neuen Beweis für die Existenz des Isoconiins und damit für die Richtigkeit der von mir aufgestellten Theorie des asymmetrischen Stickstoffs.

620. Julius Sand und Otto Genssler: Mercuriverbindungen aus Ketonen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 24. October 1903.)

Mercuriverbindungen aus Substanzen mit Carbonyldoppelbindung, namentlich aus Aceton und aus Acetessigester, sind schon wiederholt dargestellt und untersucht worden. Man findet in der diesbezüglichen Literatur aber nur Körper beschrieben, die sich durch vollkommene Unlöslichkeit in Lösungsmitteln und durch grosse Complicirtheit der Zusammensetzung auszeichnen. So entsteht z. B. beim Schütteln von Aceton mit einer Mercurisulfatlösung eine weisse Fällung, die von Denigés¹⁾, Oppenheimer²⁾, zuletzt von Biilmann³⁾ untersucht worden ist. Nach Biilmann hat die anscheinend schwer zu reinigende Substanz die Zusammensetzung



Eine andere Verbindung Biilmann's aus Aceton und Mercurisulfatlösung hat gar die Formel $5\text{HgSO}_4 \cdot 5\text{HgO} \cdot 3\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

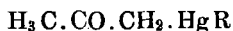
Im Folgenden soll beschrieben werden, wie sich auch aus Aceton und aus Methyläthylketon Quecksilberverbindungen darstellen lassen, die aus organischen Lösungsmitteln umkrystallisirt werden können, und die charakteristische Schmelzpunkte, sowie namentlich übersichtliche Zusammensetzung zeigen.

¹⁾ Compt. rend. 126, 1868; 127, 963.

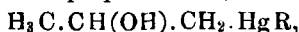
²⁾ Diese Berichte 32, 986 [1899].

³⁾ Diese Berichte 35, 2584 [1902].

Unsere erste Absicht, ein monoquecksilber-substituirtes Aceton der Formel



darzustellen, hat sich allerdings nicht durchführen lassen. Es gelang uns nicht, die aus Propylen und wässriger Mercuriacetatlösung leicht gewinnbaren Quecksilberisopropanolsalze¹⁾,



zu den Salzen des gewünschten Monoquecksilberacetons zu oxydiren. Die Oxydation des aus Aethylen hergestellten Quecksilberäthanolbromides $\text{H}_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HgBr}$ zu einer Monoquecksilberessigsäure $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HgBr}$ war dem Einen²⁾ von uns gelungen, wenn auch die Ausbeute an der bei 198° schmelzenden Säure sehr schlecht war. Die Oxydation der Quecksilberisopropanolsalze aber, die unter verschiedenen Bedingungen, in essigsaurer und alkalischer Lösung, durch Kaliumpermanganat wie durch elektrolytische Sauerstoffzufuhr ausgeführt wurde, führte nur zu einem unlöslichen Product von der analytischen Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Hg}_3$, das nicht näher untersucht wurde.

Zur Ausführung dieser Versuche mussten wir uns grössere Mengen der Quecksilberisopropanolsalze darstellen, und bei dieser Gelegenheit gelang uns auch die Isolirung von Diquecksilberdiisopropyläthersalzen der Constitution



Auch diese Aethersalze sind ein Beispiel für die Fähigkeit der Mercurisalze, bei ihrer Addition an Doppelbindungen Sauerstoffcondensationen einzuleiten. Unsere Ansichten über diese Erscheinung und über den Mechanismus der Mercurisalzaddition überhaupt sind an anderer Stelle niedergelegt³⁾.

Wir haben dann einen ganz anderen Weg eingeschlagen, indem wir die Einwirkung von trockenen Mercurisalzen auf Ketone in der Röhre studirten.

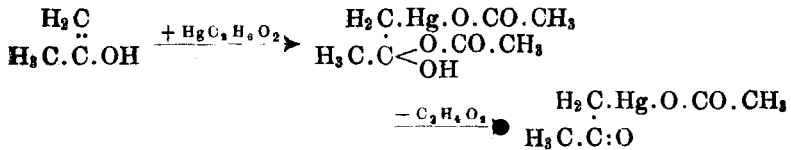
Erhitzt man trocknes Mercuriacetat mit stark überschüssigem Aceton oder mit Methyläthylketon auf 100° , so entstehen klare Lösungen, die freie Essigsäure und ein Gemenge der bei den Reactionen gebildeten Quecksilberketonverbindungen enthalten. Ganz ähnlich liefern nach Dimroth die aromatischen Kohlenwasserstoffe Quecksilbersubstitutionsproducte, mercurirte Kohlenwasserstoffe, wenn man sie mit festem Mercuriacetat auf höhere Temperaturen erhitzt.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1354 [1900]; 35, 3180 [1902].

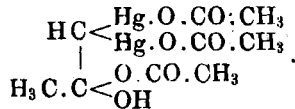
²⁾ J. Sand, Habilitationsschrift, München, Juli 1903. Vergl. auch die demnächst in den Annalen d. Chem. erscheinenden Abhandlungen.

Bei der Einwirkung von Mercuriacetat auf die erhitzten Ketone entstehen aber, im Gegensatz zur Dimroth'schen Reaction, nicht wirkliche Substitutionsproducte der Ketone, sondern die Reaction zeigt Aehnlichkeit mit den Erscheinungen bei der Mercurisalzzaddition an olefinische Doppelbindungen. Die Zusammensetzung der isolirten Endproducte zeigt nämlich, dass sich bei dieser Einwirkung Mercuriacetat an die Enolform der verwendeten Ketone addirt.

Beim Erhitzen von Mercuriacetat mit Aceton auf 100° spielt sich folgender Vorgang ab: Es addirt sich zunächst ein Molekül Mercuriacetat an die olefinische Doppelbindung der Enolform, und unter Abspaltung von Essigsäure entsteht ein monomericurirtes Aceton:

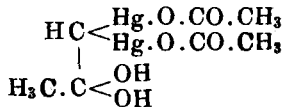


Nach erneuter Enolisirung wird nun ein zweites Molekül Mercuriacetat addirt, und es entsteht



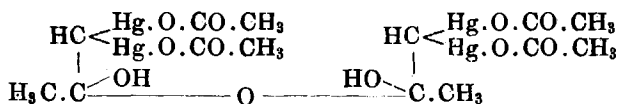
Diese Verbindung ist wahrscheinlich in der klaren Lösung enthalten, die nach dem Erhitzen von Mercuriacetat mit Aceton resultirt. Bei der weiteren Aufarbeitung wird nun diese Lösung mit wasserhaltigem Alkohol versetzt; es entsteht dann nach einiger Zeit eine weisse Krystallisation, die sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol, der mit einigen Tropfen Eisessig versetzt ist, reinigen lässt. Die Substanz zeigt einen constanten Schmelzpunkt von 157°, und ihre Zusammensetzung deutet auf folgenden Bildungsvorgang.

Durch Zutritt von Wasser wird das obige diquecksilbersubstituirte Halbacetal zum Theil verseift zum Glykol



Ehe nun dieses Glykol im eigenen Molekül Wasser abspaltet, wirkt es auf noch unverändertes Halbacetal ein, indem sich aus je einem Halbacetalmolekül und aus einem Molekül des Glykols Essigsäure abspaltet.

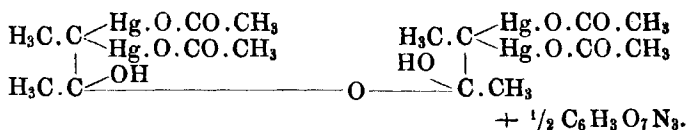
Das isolirte Endproduct vom Schmp. 157° besitzt die Constitution



Das Auftreten von ähnlichen Glykolanhydriden ist von H. Wieland¹⁾ bei der Addition von nitrosen Gasen an ungesättigte Verbindungen beobachtet worden.

Bei der Einwirkung von Mercuriacetat auf Aceton gelangt man also zu Substanzen mit ätherartig gebundenem Sauerstoff, ganz wie bei der Mercurisalzdaddition, z. B. an Aethylen, neben den Quecksilberäthanolsalzen Diquecksilberdiäthyläthersalze auftreten.

Ganz analog verläuft die Einwirkung von Mercuriacetat auf erhitztes Methyläthylketon. Wir haben die nach dem Erhitzen resultirenden Producte nach dem Entfernen der Essigsäure mit wasserhaltigem Alkohol verdünnt, wobei kein Niederschlag entstand. Beim Versetzen dieser Lösung mit alkoholischer Pikrinsäure fiel ein gelbes Pikrat aus, das durch Lösen in Benzol und Eisessig und fractioniren des Fällens mit Aether gereinigt wurde. Es entstand das Oxoniumpikrat der Formel:



Die Verbindungsfähigkeit dieser Methyläthylketonverbindung, die der oben beschriebenen Acetonverbindung vollkommen gleicht, mit Pikrinsäure, kann wohl nur durch basische Eigenschaften des Brückensauerstoffes erklärt werden, und dieses Oxoniumpikrat ist ein Beweis für die angenommenen Constitutionsformeln.

Im Folgenden sollen, ausser den oben erwähnten Verbindungen und deren Derivaten, auch die Quecksilbersalzadditionsproducte des Dihydronaphtalins beschrieben werden.

Aceton.

25 g gepulvertes, trocknes Mercuriacetat werden mit 50 g Aceton (aus der Bisulfidverbindung) in einer Druckflasche 2 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten filtrirt man von einer geringen Menge einer unlöslichen, sich mit Kalilauge nicht gelb färbenden Substanz ab und wäscht mit Aceton nach. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade eingeeengt; es hinterbleibt ein gelbes, durchsichtiges Oel, das in

¹⁾ Ann. d. Chem. 328, 154 [1903].

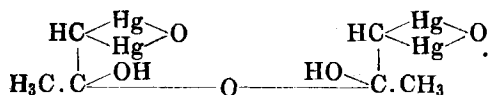
nicht zu viel 95-procentigen Alkohols aufgenommen wird. Aus der klaren Lösung scheiden sich nach einiger Zeit weisse Flocken ab, die abgesaugt und mit Alkohol gewaschen werden. Die Substanz lässt sich nicht aus absolutem Alkohol allein umkrystallisiren, dagegen ist sie leicht löslich, wenn man dem Alkohol eine kleine Menge Eisessig zufügt. Zum Umkrystallisiren benutzt man Alkohol, der mit nur wenigen Tropfen Eisessig versetzt ist; man erhält dann aus der heissen Lösung eine Krystallisation vom constanten Schmp. 157°.

0.1804 g Sbst.: 0.0948 g CO₂, 0.033 g H₂O. — 0.1506 g Sbst.: 0.1204 g HgS.

C₆H₁₀O₃Hg₄(C₂H₃O₂)₄. Ber. C 14.4, H 1.90, Hg 68.61.
Gef. » 14.3, » 1.99, » 68.85.

Das Acetat wird durch 20-procentige Salzsäure und Cyankaliumlösung gespalten in Aceton und Mercurisalz; beim Behandeln mit Kalilauge werden die 4 Essigsäurereste durch Sauerstoff ersetzt.

Man löst das Acetat vom Schmp. 157° in Wasser und versetzt mit 10-procentiger Kalilauge im Ueberschuss. Es fällt eine rein weisse Substanz aus, ein Oxyd von der Zusammensetzung:



Analyse der vacuumtrocknen Substanz:

0.1534 g Sbst.: 0.0384 g CO₂, 0.011 g H₂O. — 0.0476 g Sbst.: 0.0134 g CO₂, 0.0064 g H₂O. — 0.1064 g Sbst.: 0.1026 g HgS.

C₆H₁₀O₃Hg₄O₂. Ber. C 7.48, H 1.03, Hg 83.16.
Gef. » 6.84, 7.60, » 0.78, 1.40, » 83.08.

Das Oxyd ist unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in verdünnter Salzsäure und Cyankaliumlösung (Zers.).

Aus der wässrigen Lösung des Acetats können mit Ammoniumoxalat- und mit Kochsalz-Lösung ein entsprechendes Oxalat und ein Chlorid als unlösliche Niederschläge gefällt werden.

Analyse des vacuumtrocknen Oxalates:

0.1579 g Sbst.: 0.0588 g CO₂, 0.016 g H₂O. — 0.1104 g Sbst.: 0.0926 g HgS.

C₆H₁₀O₃Hg₄(COO)₄. Ber. C 10.85, H 0.90, Hg 72.33.
Gef. » 10.20, » 1.07, » 72.28.

Das aus der Acetatlösung mit Chlornatriumlösung ausfallende weisse Chlorid wird mit Wasser gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Es ist unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln und besitzt keinen Schmelzpunkt.

0.1250 g Sbst.: 0.032 g CO₂, 0.0114 g H₂O. — 0.1532 g Sbst.: 0.1335 g HgS.

C₆H₁₀O₃Hg₄Cl₄ Ber. C 6.71, H 0.93, Hg 74.63.
Gef. » 6.90, » 1.00, » 75.10.

Methyläthylketon.

Die Einwirkung von Mercuriacetat auf Methyläthylketon verläuft ganz ähnlich wie beim Aceton.

Man erhitzt 10 g Mercuriacetat mit 10 ccm reinen Methyläthylketons auf 100°. Es entsteht eine klare Lösung. Nach dem Verjagen des überschüssigen Ketons behandelt man das zurückbleibende Oel einige Male mit trockenem Aether, um den bei der Reaction entstandenen Eisessig zu entfernen. Die Gegenwart einer grösseren Menge von Essigsäure verhindert nämlich die Fällung des Oxoniumpikrates. Das mit Aether gewaschene Oel wird nun in Alkohol gelöst, und die alkoholische Lösung mit alkoholischer Pikrinsäurelösung vermengt. Es fällt sofort ein gelbes Pikrat aus, das sich schnell zu Boden setzt. Es wird mit Alkohol ausgewaschen, dann in Benzol unter Zusatz von etwas Eisessig gelöst und die gelbe Lösung mit Aether gefällt.

Die Analyse zeigt, dass auf zwei Moleküle des ätherartigen Tetraacetates ein Molekül Pikrinsäure trifft, eine Zusammensetzung, die bei Oxoniumsalzen häufig beobachtet wurde.

0.1154 g Sbst.: 0.0722 g CO₂, 0.0188 g H₂O. — 0.1194 g Sbst.: 0.0855 g HgS. — 0.3000 g Sbst.: 3.8 ccm N (15°, 707 mm).

C₈H₁₄O₃Hg₄(C₂H₃O₂)₄ + 1/2 C₆H₃O₇N₃.

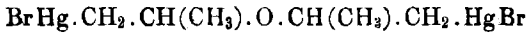
Ber. C 17.42, H 1.67, Hg 61.16, N 1.60.

Gef. » 17.07, » 1.73, » 61.72, » 1.33.

Wie in der Einleitung dargelegt wurde, versuchten wir anfänglich, ein monomericurirtes Aceton durch Oxydation von Quecksilberisopropanolsalzen darzustellen. Bei der Bereitung des Bromides dieser Reihe, die nach der alten Vorschrift¹⁾ geschah, gelang die Isolirung von Diquecksilberdiisopropyläthersalzen. Das mit Kohlensäure aus der alkalischen Lösung ausgefällte Product wird mit Aether behandelt, wobei das Bromid H₃C.CH(OH).CH₂.HgBr in Lösung geht. Es bleibt ein geringer Theil ungelöst, der mit heissem Alkohol gewaschen und durch Lösen in reiner Kalilauge und Fällen mit Kohlensäure gereinigt wurde. Das Bromid fällt als schweres, krystallinisches Pulver aus, das mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und vacuum-trocken analysirt wurde.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1354 [1900].

Das so erhaltene Bromid



ist unlöslich in organischen Lösungsmitteln und zeigt keinen Schmelzpunkt.

0.1122 g Sbst.: 0.0448 g CO_2 , 0.0171 g H_2O . — 0.1544 g Sbst.: 0.1080 g HgS.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{OBr}_2\text{Hg}_2$. Ber. C 10.90, H 1.81, Hg 60.60.
Gef. » 10.87, » 1.70, » 60.29.

Eine alkalische Lösung des Bromids wird mit Jodkaliumlösung versetzt; es fällt ein weisses Jodid aus, das sich ganz wie das analoge Diquecksilberdiäthylätherjodid aus kochender Kalilauge umkrySTALLISIREN LÄSST.

Auch das Jodid ist unlöslich in organischen Solventien.

0.2178 g Sbst.: 0.1144 g Hg.

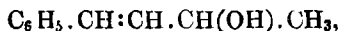
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{OJ}_2\text{Hg}_2$. Ber. Hg 53.00. Gef. Hg 52.52.

Da unsere Versuche, alkalische Lösungen des Quecksilberisopropanolbromides in der gewünschten Weise zu oxydiren, ohne Erfolg geblieben waren, so stellten wir durch Sättigen einer wässrigen Lösung von Mercuriacetat mit Propylen eine wässrige, essigsaurer Lösung des Quecksilberisopropanolacetates her. Eine Probe der Lösung blieb nach dem Uebersättigen mit Kalilauge klar. Durch die essigsaurer Lösung wurde zuerst Luft gesaugt, um das überschüssige Propylen zu entfernen. Dann wurde die berechnete Menge Kaliumpermanganat nach und nach zugegeben. Die Oxydation erfolgt trotz Eiskühlung sehr rasch. Man filtrirt vom Manganschlamm ab und übersättigt das klare, farblose Filtrat mit Kalilauge; es fällt dann eine weisse, unlösliche Substanz aus, wahrscheinlich ein complicirtes Acetonderivat.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Hg}_2$. Ber. C 9.42, H 1.57, Hg 78.53.
Gef. » 9.70, » 1.23, » 78.60.

Mercuriverbindungen aus Dihydronaphthalin.

An anderem Orte¹⁾ ist auseinandergesetzt worden, dass organische Substanzen mit conjugirten Doppelbindungen, die Butadienderivate, der Mercurisalzaddition unzugänglich sind. Ebenso wenig gelang es, aus Methylzimtalkohol,



dargestellt aus Zimtaldehyd und Jodmagnesiummethyl, einfache Quecksilbersalzadditionsproducte zu gewinnen.

Wenn aber die aliphatische Doppelbindung von der Phenylgruppe weiter entfernt ist, so erfolgt die Addition leicht. Wir haben aus

¹⁾ Vergl. Fussnote ²⁾ auf S. 3700.

Dihydronaphtalin (I) sehr gut krystallisirende Salze der Formel II darstellen können, die in ihrer Zusammensetzung z. B. den Quecksilberäthanol-salzen vollkommen analog sind.



Das nach der Vorschrift von Bamberger¹⁾ dargestellte Gemenge von Dihydronaphtalin und Naphtalin wird in Aether gelöst und mit einer wässrigen Lösung von Mercuriacetat geschüttelt. Unter öfterem Umschwenken lässt man etwa 24 Stdn. stehen. Es scheidet sich dann ein in langen Nadeln krystallisirendes Acetat in grosser Menge ab. Der Schmelzpunkt dieses Acetates liegt nach dem Umkrystallisiren aus Benzol oder Ligroin bei 122°.

Dieses Acetat ist löslich in Kalilauge. Zu der alkalischen Lösung setzt man die berechnete Menge Bromkaliumlösung und leitet Kohlensäure ein. Das ausfallende Bromid wird mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält weisse, glänzende Krystalle vom constanten Schmp. 159°.

Zur Analyse wurde die Substanz in einem langen Verbrennungsröhr mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom geglüht und das Quecksilber in einer dem Chlorcalciumröhr vorliegenden Röhrverjüngung aufgefangen.

0.1579 g Subst.: 0.1612 g CO₂, 0.0370 g H₂O, 0.0733 g Hg.

C₁₀H₁₁OBrHg. Ber. C 28.10, H 2.57, Hg 46.83.

Gef. » 27.84, » 2.59, » 46.42.

Eine alkalische Lösung des Acetates vom Schmp. 122° wird mit Jodkaliumlösung versetzt. Es fällt sofort das alkaliumlösliche Jodid aus, das, aus Benzol umkrystallisirt, bei 156° unter Rothfärbung schmilzt.

0.2168 g Subst.: 0.2002 g CO₂, 0.0469 g H₂O.

C₁₀H₁₁OJHg. Ber. C 25.3, H 2.30.

Gef. » 25.18, » 2.39.

Alle drei Salze regeneriren mit kalter, 30-procentiger Salzsäure reines, naphtalinfreies Dihydronaphtalin.

¹⁾ Ann. d. Chem. 257, 1.