

465. S. M. Auld und A. Hantzsch: Ueber Verbindungen von Ketonen und Aldehyden mit Quecksilberoxyd.

(Eingegangen am 19. Juli 1905.)

Im Gegensatz zu den zahlreichen, meist kaum löslichen und ziemlich complicirt zusammengesetzten Mercuriderivaten des Acetons¹⁾ ist eine dieser Verbindungen durch Leichtlöslichkeit in Wasser und Einfachheit ihrer Bildung ausgezeichnet. Sie ist sogar die wohl am längsten bekannte organische Mercuriverbindung, denn ihre Bildung ist bereits vor 34 Jahren von Reynolds²⁾ aufgefunden worden. Sie entsteht einfach durch Auflösung von Mercurioxyd in einer alkalisirten, wässrigen Acetonlösung. Trotzdem hat sie bisher weder analysirt noch sonst genauer untersucht werden können, da sie sich aus einer solchen Lösung ziemlich rasch in Form einer amorphen, nicht mehr wasserlöslichen Masse ausscheidet, die nach Reynolds' und nach unseren eigenen Analysen der empirischen Formel $2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}, 3\text{HgO}$ entspricht. Die Erwartung, dass diesem primären, einfach als Lösung von Mercurioxyd in wässrigem Aceton zu betrachtenden Quecksilberpräparat eine spezifische physiologische Wirkung und therapeutische Verwerthung zukommen könnte, hat uns zwar mit zu seiner Untersuchung veranlasst, sich aber im wesentlichen nicht erfüllt. Doch haben wir dieses wasserlösliche Quecksilberoxyd-Aceton isoliren und seine Structur mit ziemlicher Sicherheit feststellen können.

Die wasserlösliche Verbindung geht in die unlösliche durch den Einfluss von Hydroxylionen über; befreit man sie rasch von denselben, so ist sie ziemlich stabil und liefert vor allem gut charakterisirte Haloidsalze. Sie besitzt dieselbe Zusammensetzung $2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}, 3\text{HgO}$ wie die unlösliche Verbindung. Letztere ist somit ein Polymeres der Ersteren.

Die Constitution der wasserlöslichen Verbindung, $2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}, 3\text{HgO} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{Hg}_3\text{O}_6$, ergibt sich aus Folgendem: Sie bildet mit Halogenwasserstoffsäuren Salze von der Formel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Hg}_3\text{O}_3\text{X}_2$ und von der Art der Mercurihaloide; sie enthält also zwei an Quecksilber gebundene Hydroxylgruppen: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{HgO}(\text{HgOH})_2$. Sie wird ferner durch Brom in Mercuribromid und asymmetrisches (nicht symmetrisches) Dibromaceton, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CHBr}_2$, gespalten; sie ist also ein Derivat eines asymmetrischen Dimercuriacetons, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{HgOH})_2$. Endlich ist sie trotz ihrer Löslichkeit in Wasser indifferent gegen

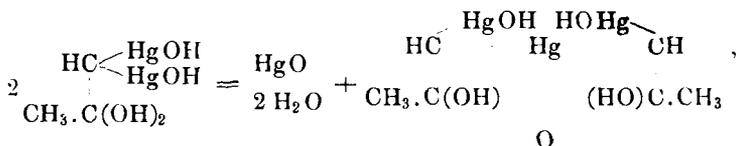
¹⁾ Vergl. z. B. Billmann, diese Berichte 35, 2584 [1902]; Oppenheimer, ebenda 32, 986 [1899]; K. Hofmann, ebenda 31, 1909 [1898] u. a. O.

²⁾ Zeitschr. für Chem. 1871, 254.

Hydroxylamin und Phenylhydrazin; sie wird deshalb nicht mehr intacte Ketoncarbonyle enthalten, sondern, ähnlich wie andere aus Ketonen und Mercuriacetat hervorgehende Körper¹⁾, die Carbonyle bei dem Condensationsvorgang verloren haben, also aus dem Hydrat des asymmetrischen Dimercuriacetons, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}(\text{HgOH})_2$, durch Anhydrisirung von $2 \text{C}(\text{OH})_2$ zu $>\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{OH})$ hervorgegangen sein. Wenn man nun hiernach dieses freilich bisher nicht isolirte »Dimercuriacetonhydrat«, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_4\text{Hg}_2$, als Muttersubstanz annimmt, so muss Letzteres beim Uebergang in die reelle Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Hg}_3\text{O}_5$ nach der Gleichung:

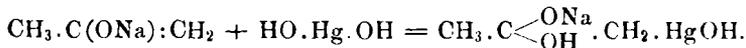


ausser Wasser noch Quecksilberoxyd abspalten. Dieser Vorgang kann aber mit Hilfe der Structurformel des Dimercuriacetonhydrats, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}(\text{HgOH})_2$, nur folgendermaassen dargestellt werden:



d. i. die letztere Formel ist die Structurformel der wasserlöslichen Verbindung aus Mercurioxyd und Aceton. Sie sei in Ermangelung eines kurzen, rationellen Namens bezeichnet als Trimercuridiacetonhydrat.

Für die Bildung desselben aus Mercurioxyd und Aceton ist eine alkalisch reagirende, wässrige Lösung nöthig. Deshalb wird das Aceton jedenfalls in der Enolform, als Salz des »*aci*-Acetons«, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{ONa}) : \text{CH}_2$, reagiren und zunächst 1 Mol. hydratisches Mercurioxyd addiren:



Dieses Additionsproduct wird durch Wasseraustritt das Salz des Monomercurihydrat-*aci*-Acetons, $\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{ONa}) : \text{CH} \cdot \text{HgOH}$, bilden; mit diesem wird sich die Addition von $\text{Hg}(\text{OH})_2$ und der nachherige Wasseraustritt wiederholen und so zu dem Salz des Dimercurihydrat-*aci*-Acetons, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{ONa}) : \text{C}(\text{HgOH})_2$, führen; Letzteres wird sich (wie übrigens auch die anderen Natriumsalze) in Natron und das freie *aci*-Aceton hydrolysiren, aus dieser Enolform spontan die Ketoform regeneriren und so schliesslich auf die oben angeführte Weise in

¹⁾ Julius Sand, diese Berichte 36, 3699 [1903].

Lösungen; unter gewissen Bedingungen liefert auch Acetaldehyd gleich dem Aceton primär eine wasserlösliche Trimercuriverbindung, die der typischen Aldehydreactionen ermangelt und sehr rasch in den fast unlöslichen Trimercuridialdehyd, $2C_2H_4O, 3HgO = C_4H_8Hg_3O_5$, übergeht. Ueberhaupt verhalten sich diese Mercurialdehyd-Derivate zu den entsprechenden Mercuriacetonen ähnlich wie das Acetonmercacid zum Aldehydmercacid, das allerdings nach K. Hofmann's Untersuchungen bisher nur in Form von Salzen bekannt ist¹⁾.

Chloral als ein nicht enolisirbarer und auch gegen Alkali instabiler Aldehyd liefert natürlich keine Mercuriverbindung.

Experimentelles.

Frisch gefälltes Quecksilberoxyd löst sich in einer rein wässrigen Acetonlösung auch beim Erwärmen nicht; wohl aber rasch und in grossen Mengen, wenn man die Flüssigkeit durch einige Tropfen Natron alkalisch macht. Da aber das freie Alkali polymerisirend wirkt und deshalb ziemlich schnell das unlösliche Polymere von Reynolds abscheidet, so muss man zur Conservirung und Gewinnung der wasserlöslichen Quecksilberbase die Hydroxylionen sofort unschädlich machen und entfernen. Dies gelingt am besten, wenn man an Stelle von Natron Baryt anwendet und diesen dann als Carbonat niederschlägt. Man verfährt deshalb nach folgender Vorschrift zur Gewinnung von wasserlöslichem Trimercuridiacetonhydrat, $C_6H_{12}O_6Hg_3$.

Das aus etwa 20 g Quecksilberchlorid gefällte, gut ausgewaschene Mercurioxyd wird in noch feuchtem Zustande mit einer Lösung von etwa 6 ccm Aceton in 100—150 ccm Wasser unter allmählichem Zusatz einiger Tropfen Barytwasser so lange geschüttelt, bis alles gelöst ist. Alsdann wird der Baryt durch Kohlensäure gefällt und deren Ueberschuss durch einen Luftstrom entfernt. Nun filtrirt man das Baryumcarbonat ab und dampft die klare Lösung auf dem Wasserbad ein, wobei auch nach Verflüchtigung des überschüssigen Acetons nichts ausfällt. Es hinterbleibt eine klebrige, syrupartige Substanz, die sich in viel Wasser beim Umrühren wieder klar und fast farblos ist.

Die Substanz ist wegen ihrer Klebrigkeit schwierig in einen zur Analyse geeigneten Zustand zu bringen. Im Vacuum über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz gebracht, ergab sie nur mangelhaft stimmende Zahlen.

$C_6H_{12}Hg_3O_6$. Ber. Hg 78.53, C 9.42, H 1.55.

Gef. » 78.78, » 8.54, » 2.31.

Bessere Resultate ergab die indirecte Analyse durch Spaltung mittelst überschüssiger Salzsäure in Aceton und Mercurichlorid, die sich schon in

¹⁾ Diese Berichte 31, 2783 [1898].

der Kälte glatt vollzieht. Eine Lösung der Quecksilberbase wurde halbiert; die eine Hälfte wurde stark angesäuert und dann das Quecksilber als Quecksilbersulfid bestimmt. Die andere Hälfte wurde mit Salzsäure in geringem Ueberschuss versetzt, gekocht und das gebildete Aceton im Destillat nach der Methode von Colischonn als Jodoform bestimmt.

20 ccm Lösung: 0.0559 g HgS. — 20 ccm Lösung: I. 0.1016 g CHJ_3 , II. 0.1026 g CHJ_3 .

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Hg}_3\text{O}_5$. Ber. Hg: C 100: 12.

Gef. » I. 100: 12.2, II. 100: 12.3.

Die Lösung des Trimercuridiacetonhydrats wirkt nach Versuchen, die die HH. Prof. A. Kunkel in Würzburg und P. Ehrlich in Frankfurt a/M. auszuführen die Güte hatten, noch viel toxischer als Sublimat; ihre Dosis letalis chronica innerhalb mehrerer Tage ist z. B. mehr als dreimal so klein als die des Sublimats. Die Lösung wird auch sehr viel rascher vom subcutanen Bindegewebe resorbiert, sodass grössere Dosen schon nach 3 Minuten zum Tode führen.

Aehnlich dem Quecksilberoxyd besitzt die wasserlösliche Quecksilberbase eine sehr schwach alkalische Reaction und eine sehr geringe Leitfähigkeit. Gefunden wurde bei 18°:

v	μ
256	0.018
512	0.022.

Trimercuridiaceton-Dihaloide werden aus der wässrigen Lösung der Base durch vorsichtigen Zusatz von Halogenwasserstoffsäuren gefällt, wenn man jeden Ueberschuss der spaltend wirkenden Säure vermeidet.

Trimercuridiaceton-dichlorid, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Hg}_3\text{Cl}_2$, wird auf diese Weise als ein farbloses Pulver niedergeschlagen, das schwer in Alkohol, leicht in Pyridin und Anilin, aber in Wasser nur so spurenweise löslich ist, dass selbst eine etwa $\frac{1}{6500}$ -n. Salzsäurelösung beim Eintropfen in eine genügend starke Lösung der Quecksilberbase noch eine Trübung erzeugt.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Hg}_3\text{Cl}_2$. Ber. Hg 75.85, Cl 8.97.

Gef. » 75.55, » 8.82.

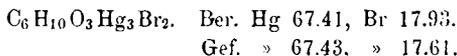
Das rein weisse Salz wird beim Erhitzen gelblich und schmilzt unscharf gegen 110°.

Das Platindoppelsalz, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Hg}_3\text{.PtCl}_6$, fällt sofort als ein gelblich-brauner Niederschlag beim Zugeben einer salzsauren Platinchloridlösung zu dem in Pyridin gelösten Chlorhydrat aus. Es ist amorph, in allen Mitteln kaum löslich und verpufft plötzlich bei 178°.

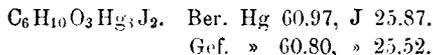
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{HgCl}_6\text{Pt}$. Ber. Pt 17.1. Gef. Pt. 16.8.

Trimercuridiaceton-dibromid, wurde wie das Dichlorid dargestellt und durch Auflösen in Pyridin und Ausfällen mit heissem

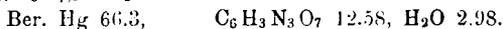
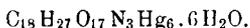
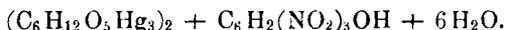
Wasser gereinigt. Es bildet sehr kleine, weisse Nadeln vom Schmp. 127°, die in warmem Alkohol und Aether, sowie in Pyridin leicht, in anderen Mitteln aber nur sehr schwer löslich sind.



Trimercuridiaceton-dijodid kann wegen seines leichten Zerfalls durch Säuren unter Abspaltung von Mercurijodid nicht direct aus der Base und Jodwasserstoffsäure dargestellt werden. Wird aber die Lösung der Base erst mit Jodkaliumlösung und dann mit verdünnter Essigsäure unter Abkühlen versetzt, so entsteht ein schwach gelber Niederschlag, der nach Absaugen und Auswaschen durch Ausfällen der Pyridinlösung mit Wasser das reine Jodid in Form kleiner Nadeln ergibt, die bei 104° schmelzen. Es ist ziemlich löslich in Alkohol und Aether, aber beinahe unlöslich selbst in heissem Wasser.



Das Pikrat entsteht, wenn man die wässrige Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäurelösung vermischt, beim Abdampfen und Abkühlen in kleinen, gelben Krystallen. Es besitzt, von den Haloidsalzen abweichend, eine complicirte Zusammensetzung. Zur Analyse wurde in der wässrigen Lösung erst das Quecksilber als Sulfid und sodann im Filtrat die Pikrinsäure durch Titration mit Natron bestimmt. Das Wasser ergab sich durch Gewichtsverlust bei 100°.



In heissem Wasser ist das Pikrat ziemlich löslich; die Lösung ist fast garnicht dissociirt, denn die Leitfähigkeit bei 25° und v_{1100} wurde zu 0.042 gefunden.

Durch überschüssige, verdünnte Salzsäure wird die Base, jedoch nicht momentan, sondern mit messbarer Geschwindigkeit, in Quecksilberchlorid und Aceton gespalten; denn dieser Vorgang ist durch einen merklichen Leitfähigkeitsrückgang (in Folge des Uebergangs der stark leitenden Salzsäure in kaum leitendes Mercurichlorid) wenigstens in den letzten Momenten zeitlich zu verfolgen.

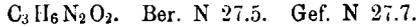
Base von v_{512} + HCl von v_{40} (Letztere in geringem Ueberschuss ergab bei 18° die Leitfähigkeit:

Minuten	1	3	6	8	12	25
"	0.00213	204	200	195	191	187.

Durch concentrirte Halogenwasserstoffsäuren und starke Sauerstoffsäuren erfolgt die Spaltung fast momentan. Das in solchen Lösungen

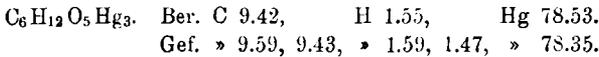
der Sauerstoffsäuren auch anfangs kaum Spuren von Salz der unveränderten Base vorhanden sein können, ergab sich daraus, dass die Leitfähigkeit solcher Gemische (z. B. von Quecksilberbase und Salpetersäure) von Anfang an constant war.

Dass die Einwirkung von Halogenen auf Trimercuridiacetonhydrat neben Mercurihaloiden asymmetrische Dihalogenacetone liefert, lässt sich am besten bei Anwendung von Brom nachweisen. Eine Lösung von Brom in Bromkalium wurde allmählich zu der wässrigen Lösung der Base unter häufigem Umschütteln so lange hinzugefügt, bis das anfangs ausgefallene Dibromid vom Schmp. 127° wieder verschwunden und statt seiner ein äusserst scharf riechendes Oel aufgetreten war. Wurde dieses mit Wasserdampf übergetrieben und mit neutralem Hydroxylamin in wässrig-alkoholischer Lösung digerirt, so entstand Methylglyoxim vom Schmp. 155°.

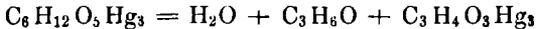


Das ursprüngliche Oel war also *asymm.* Dibromaceton. Die wässrige Lösung des Trimercuridiacetonhydrats wird durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von Mercurisulfid zersetzt. Durch Alkalien wird sie rasch, durch Salze langsamer, ebenso aber auch schon beim Stehen der rein wässrigen Lösung im Sonnenlicht in Reynolds' unlösliche Verbindung $2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}, 3\text{HgO}$ verwandelt, also in

Polymeres Trimercuridiacetonhydrat. Zur Sicherheit, dass hier wirkliche Polymerisation und nicht etwa eine blossе Anhydridbildung stattgefunden hat, wurde es nochmals analysirt.

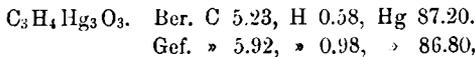


Durch Kochen mit Alkalien wird das lösliche Trimercuridiacetonhydrat und auch sein Polymeres zersetzt nach der Gleichung



in Aceton, das im Destillat durch die Jodoformprobe nachgewiesen wurde, und in

Acetonmercavid, $\text{CH}_3\text{CO.C} \begin{matrix} \text{Hg}_2\text{O} \\ \text{HgOH} \end{matrix}$. Denn der weisse, unlösliche Rückstand ergab ohne weitere Reinigung:



und ist identisch mit dem von K. Hofmann¹⁾ bereits kurz erwähnten Körper, für den in Folge eines Druckfehlers die Formel $\text{C}_3\text{H}_7\text{Hg}_3\text{O}_4$ angegeben ist.

Acetophenon und Quecksilberoxyd wirken unter denselben Bedingungen wie Aceton und Quecksilberoxyd, also bei Anwesenheit

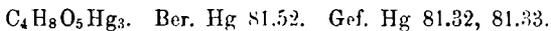
¹⁾ Diese Berichte 31, 1909 [1898].

von etwas Alkali, nicht auf einander ein, auch nicht nach Zusatz von Alkohol. Das Mercurioxyd wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht gelöst und erst durch längeres Digeriren bei 100° in eine schwach gelbe, unlösliche Verbindung verwandelt, die von Salzsäure in Quecksilberchlorid und Acetophenon gespalten wird. Da sie nicht dem wasserlöslichen Trimercuridiacetonhydrat, sondern anscheinend dem Reynolds'schen Polymeren entspricht, wurde sie nicht näher untersucht. — Die Unmöglichkeit, aus Benzophenon und Chloral Mercuriverbindungen auf diese Weise zu erhalten, wurde schon oben erwähnt.

Acetaldehyd und Quecksilberoxyd geben bei Anwesenheit von viel Wasser und geringen Mengen von Alkalien oder Baryt sehr rasch eine klare Lösung, die zweifellos das dem Acetonderivat analoge Trimercuridialdehydhydrat enthält, da sie alle wesentlichen Reactionen mit Ersterem theilt, also z. B. indifferent gegen Phenylhydrazin, Hydroxylamin und fuchsinschweflige Säure ist. Allein im Gegensatz zur wasserlöslichen Acetonbase lässt sich die wasserlösliche Aldehydbase auch nach sofortiger Abstumpfung des freien Alkalis, bezw. Ausfällen des Baryts durch Kohlensäure nicht isoliren, da sie nur bei 0° einigermaassen beständig ist, aber beim Eindunsten sehr rasch als das unlösliche Polymere, das Analogon von Reynolds' Acetonverbindung, ausfällt. Dieser

Polymere Trimercuridialdehyd, $(C_4H_8O_5Hg_3)_x$, wird natürlich bequemer unter Umgehung des wasserlöslichen Products erhalten und zwar nach folgender Vorschrift:

3 ccm einer etwa 50-procentigen, wässrigen Lösung von Acetaldehyd und eine aus 4 g Mercurichlorid erhaltene Menge Quecksilberoxyd werden mit einigen Tropfen Natron so lange gelinde erwärmt, bis sich das gelbe Quecksilberoxyd in ein rein weisses Pulver verwandelt hat. Das so erhaltene Anhydrid wird mit viel kaltem Wasser und verdünnter Essigsäure ausgewaschen; es ist in allen organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich und zersetzt sich gegen 100°, ohne zu schmelzen.



Von Salzsäure wird der Trimercuridialdehyd leicht gelöst, bezw. in Acetaldehyd und Mercurichlorid gespalten; denn aus einer solchen Lösung wird durch Natron zuerst gelbes Quecksilberoxyd gefällt. Letzteres löst sich bei Zusatz von mehr Natron im Acetaldehyd auf und wird dann schliesslich wieder als ursprünglicher Trimercuridiacetaldehyd gefällt. Auf der völligen Unlöslichkeit dieses Productes beruht übrigens eine recht empfindliche Methode zum

Nachweis von Acetaldehyd. Einige Tropfen zehntelnormaler Sublimatlösung werden mit Kalilauge versetzt, bis das Gemisch

eben stark alkalisch reagirt. Alsdann werden 2—3 ccm der aldehydhaltigen, bezw. auf Aldehyd zu prüfenden Flüssigkeit hinzugesetzt und die Mischung kurze Zeit erhitzt. Ist Aldehyd in nicht ganz minimalen Mengen vorhanden (bis zu 1 Theil in 2000 Theilen Wasser), so wird das ursprüngliche Quecksilberoxyd ganz weiss; bei weniger Aldehyd bleibt die Färbung gelblich; doch kann man alsdann schon beim Vergleich mit einer gleichbehandelten, aldehydfreien Mischung den Aldehyd durch die lichtere Farbe der quecksilberhaltigen Suspension erkennen; schärfer gelingt dies durch Schütteln derselben mit verdünnter Essigsäure, wodurch das Quecksilberoxyd gelöst wird und der Trimercuridiacetaldehyd als rein weisses Pulver zurückbleibt. Man kann auf diese Weise noch 1 Theil Acetaldehyd in mehr als 6000 Theilen Wasser nachweisen.

466. S. M. Auld und A. Hantzsch: Ueber die angebliche Isomerie von Tetramethylammoniumjodid-Mercuricyanid.

(Eingegangen am 19. Juli 1905.)

Nach den Angaben von Claus und Merck¹⁾ sollen zwei isomere Doppelsalze aus Mercuricyanid und Tetramethylammoniumjodid, $N(CH_3)_4J.Hg(CN)_2$, entstehen, nämlich ein gelbes und ein farbloses Salz, die sich angeblich auch chemisch dadurch unterscheiden, dass nur aus dem gelben stabilen Salz durch verdünnte Salpetersäure Jodquecksilber gebildet werde.

Um die Natur dieser eigenartigen Isomerie zu ergründen, haben wir die Versuche der genannten Autoren zunächst wiederholt. Nach ihren Angaben soll aus der Lösung zuerst das farblose Salz und alsdann aus der rasch filtrirten Mutterlauge das gelbe Salz auskrystallisiren.

Diese Behauptung steht bereits in gewissem Widerspruch zu der Angabe, dass das farblose Salz relativ leicht, das gelbe aber nur in kochendem Wasser merklich löslich sein soll. Bei der Wiederholung ihrer Versuche wurde aber stets ausschliesslich das farblose Doppelsalz erhalten; ein gelbes Salz konnte durch Stehenlassen oder Kochen der Niederschläge, auch unter vielfach abgeänderten (hier nicht näher beschriebenen) Versuchsbedingungen niemals gewonnen werden, auch nicht durch Erhitzen der berechneten Mengen Quecksilbercyanid und Tetramethylammoniumjodid bis schliesslich auf 200°, wobei schon Quecksilber und Trimethylamin als Zersetzungsproducte auftraten. Auch das farblose Salz giebt, was nach Claus und Merck nur für

¹⁾ Diese Berichte 16, 2737 [1883].