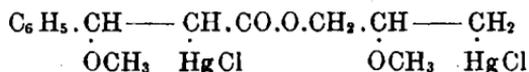


Wir haben nun bei Anwendung von Äthyl-, Propyl-, Isopropyl- und Isobutylalkohol an Stelle des erstverwandten Methylalkohols vier weitere neue komplexe Quecksilberverbindungen erhalten, die hier ergänzend beschrieben werden sollen.

Für diese Reaktion ist es selbstverständlicher Weise ohne Bedeutung, ob man an Stelle des Zimtsäuremethylesters höhere Alkylester in Anwendung bringt, wie wir durch die Mercurierung des Äthyl- und Benzylesters beweisen konnten. Sehr interessant gestaltete sich aber die Frage, wie sich der Zimtsäure-allylester bei dieser Mercurierung verhalten würde, ob sich der Quecksilbersalzrest und die Alkoxygruppe an die Doppelbindung des Allyls ebenso anlagern würden, wie an die Doppelbindung des Säurerestes, oder ob Körper entstehen würden, welche ätherartige Bindungen der Allylgruppe selbst enthalten, wie sie ähnlich Biilmann¹⁾ und Sand²⁾ aus Allylalkohol und Mercurisalz erhalten haben.

Durch Analyse des Chlorids des in methylalkoholischer Lösung mercurierten Esters konnte nun nachgewiesen werden, daß die HgCl-Gruppe und die Methoxygruppe an die Doppelbindung des Allyls ebenso glatt angelagert werden, wie an die des Zimtsäurerestes, so daß dem aus diesem Ester erhaltenen Körper wahrscheinlich die Zusammensetzung:



zukommt³⁾.

Durch eine bemerkenswerte Reaktion gelang es uns weiter, einen Körper darzustellen, der zu der Klasse der α -Quecksilberdicarbonsäuren gehört, Verbindungen, die bisher nicht erhalten werden konnten. Durch Einwirkung von überschüssiger Jodkaliumlösung auf das Anhydrid der α -Oxyquecksilber- β -phenyl-methyläther-hydracrylsäure erhielten wir nämlich nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure einen Körper, in dem das Quecksilber ohne vorherige Zerstörung der

¹⁾ B. 33, 1641 [1900]. ²⁾ B. 34, 1385 [1901].

³⁾ Vielleicht ist es möglich, diese Reaktion der Allylgruppe auch für die Trennung und den Nachweis von Allylverbindungen neben solchen mit Propenylgruppen zu benutzen. Im Anschluß an die Untersuchungen Balbianos und Paolinis (B. 35, 2995 [1902]; 36, 3575 [1903]) und in Analogie mit ihnen würden bei dieser Reaktion neben leicht charakterisierbaren Quecksilberderivaten der Allylverbindungen die Glykoläther der Propenylverbindungen zu erwarten sein, denen sicherlich für die Trennung aus Gemischen wertvolle Eigenschaften zukommen dürften.

Zur Verseifung werden 3 g des oben beschriebenen Methylesters der α -Acetatquecksilber- β -phenyl-äthyläther-hydracrylsäure analog der bei der entsprechenden Methylätherverbindung angegebenen Vorschrift mit 15 ccm (für 2 Mol. ber. 12.8 ccm) *n*-Natronlauge erwärmt, und aus der klaren Lösung durch Versetzen mit 10 ccm (für 1 Mol. ber. 6.4 ccm) *n*-Schwefelsäure das Verseifungsprodukt als weißflockiger Körper abgeschieden, welcher abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zur Analyse bei 100° getrocknet wurde.

0.3631 g Sbst.: 0.3671 g CO₂, 0.0831 g H₂O. — 0.1996 g Sbst.: 0.1184 g HgS.

C₁₁H₁₇O₂Hg (392.09). Ber. C 33.66, H 3.08, Hg 51.01.¹⁾
Gef. » 33.03, » 3.07, » 51.11.

Der Körper, dem die Formel



zukommt, zersetzt sich unscharf gegen 188° (korr. 191°) unter Gasentwicklung und gleicht in seinen Eigenschaften dem bereits beschriebenen Methylätherderivat.

Zur Darstellung des Methylesters der α -Acetatquecksilber- β -phenylpropyläther-hydracrylsäure werden 10 g Quecksilberacetat in 15 ccm Wasser warm gelöst und nach dem Abkühlen zu einer Lösung, welche 5 g zimtsaures Methyl in 18 ccm Propylalkohol enthält, hinzugefügt. Eine hierbei eventuell auftretende Abscheidung von Quecksilberoxyd wird durch einige Tropfen Essigsäure wieder in Lösung gebracht. Nach etwa 24 Stunden beginnt das Reaktionsprodukt, in weißen, kugelförmig verwachsenen Nadeln auszukristallisieren; die Reaktion selbst ist jedoch erst nach etwa 3—4 Tagen beendet, da alsdann erst durch Natronlauge kein Quecksilberoxyd mehr abgeschieden wird. Nach etwa 2 Wochen betrug die Menge des auskristallisierten Reaktionsproduktes 10.5 g (71% der Theorie), die aus Essigäther umkristallisiert wurden und so in Form weißer, verfilzter Nadeln vom Schmp. 134.5° (korr. 135.5°) erhalten wurden. Zur Analyse war bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.2004 g Sbst.: 0.2735 g CO₂, 0.0714 g H₂O. — 0.2012 g Sbst.: 0.0973 g HgS.

C₁₅H₂₀O₅Hg (480.15). Ber. C 37.49, H 4.19, Hg 41.65.
Gef. » 37.22, » 3.99, » 41.67.

Auch dieser Körper ist wie die vorher beschriebenen Acetate in den gebräuchlichen organischen Solvenzien löslich. Durch doppelte Umsetzung mit Halogenalkalien werden die entsprechenden Halogen-

¹⁾ Der auch bei einer Wiederholung der Analyse etwas zu tief gefundene Kohlenstoffwert spricht nicht gegen die Identität der Verbindung, da beobachtet werden konnte, daß diese Werte bei der Verbrennung amorpher Quecksilberverbindungen fast immer zu tief gefunden werden.

quecksilberverbindungen erhalten, die sämtlich aus Essigäther durch Fällen mit Petroläther in Form weißer Nadelchen gewonnen werden.

Das Chlorid schmilzt bei 109°.

0.2005 g Sbst.: 0.1018 g HgS.

$C_{13}H_{17}O_3HgCl$ (456.58). Ber. Hg 43.80. Gef. Hg 43.75.

Das Bromid schmilzt bei 84°.

0.2003 g Sbst.: 0.0925 g HgS.

$C_{13}H_{17}O_3HgBr$ (501.09). Ber. Hg 39.39. Gef. Hg 39.79.

Das Jodid schmilzt ebenfalls bei 84°.

0.2004 g Sbst.: 0.0850 g HgS.

$C_{13}H_{17}O_3HgS$ (548.10). Ber. Hg 36.49. Gef. Hg 36.55.

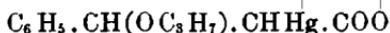
Zur Verseifung werden 4 g des Methylesters der α -Acetatquecksilber- β -phenyl-propyläther-hydracrylsäure nach der bereits angegebenen Vorschrift mit 20 ccm (für 2 Mol. ber. 16 ccm) *n*-Natronlauge erwärmt. Man erhält so eine klare Lösung, aus der durch Ansäuern mit 15 ccm (für 1 Mol. ber. 8 ccm) *n*-Schwefelsäure das Verseifungsprodukt als weißflockiger Körper ausfällt. Dieser wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, im Vakuum über Schwefelsäure und dann zur Analyse fein zerrieben bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Ausbeute betrug 3 g (91% der Theorie).

0.3036 g Sbst.: 0.3878 g CO_2 , 0.0916 g H_2O . — 0.2040 g Sbst.: 0.1164 g HgS.

$C_{12}H_{14}O_3Hg$ (406.1). Ber. C 35.46, H 3.47, Hg 49.25.

Gef. » 34.95, » 3.39, » 49.17.

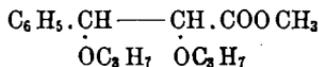
Der Körper, dem die Formel



zukommt, zersetzt sich beim Erhitzen im Capillarrohr unscharf gegen 185° (korr. 188°) und gleicht in seinen Eigenschaften völlig den schon beschriebenen entsprechenden Methyl- und Äthylätherverbindungen.

Zur Darstellung des Methylesters der α -Acetatquecksilber- β -phenyl-isopropyläther-hydracrylsäure werden 10 g Quecksilberacetat in 15 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung vermischt, welche 5 g zimtsaures Methyl in 18 ccm Isopropylalkohol enthält. Es ist hier ebenso wie bei dem später verwendeten Isobutylalkohol besonders darauf zu achten, daß beide Lösungen nicht über Zimmertemperatur erwärmt vereinigt werden, da in diesem Falle stets etwas Quecksilber als Oxyd gefällt wird, das allerdings durch einige Tropfen Essigsäure wieder in Lösung gebracht werden kann. Nach etwa 24 Stunden beginnt auch hier das Reaktionsprodukt, in weißen, kugelförmig verwachsenen Nadeln auszukristallisieren. Die Reaktion selbst ist jedoch erst nach etwa 4—5 Tagen beendet. Nach etwa 8 Tagen betrug die Menge des auskristallisierten Reaktionsproduktes 7.5 g (55% der Theorie). Der Körper wird aus Essigäther umkristallisiert und so in Form haarfeiner, verfilzter, rein weißer Nadeln erhalten, die in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich sind. Beim Umkristallisieren hinterbleibt jedoch ein

weißer Rückstand, welcher mit Natronlauge behandelt schwarz wird und als Mercurioacetat identifiziert wurde. Wahrscheinlich bildet sich derselbe, indem das angewandte Mercuriacetat als Oxydationsmittel wirkt, so daß analog zu den Ergebnissen Balbianos und Paolinis¹⁾ in diesem Falle vielleicht ein Körper der Konstitution



als Nebenprodukt erwartet werden dürfte, dessen Isolierung bisher jedoch nicht versucht wurde. Zur Analyse war wieder bei 100° getrocknet.

0.2520 g Sbst.: 0.3444 g CO₂, 0.0982 g H₂O. — 0.1992 g Sbst.: 0.0960 g HgS.

C₁₃H₂₀O₃Hg (480.15). Ber. C 37.49, H 4.19, Hg 41.65.
Gef. » 37.27, » 4.36, » 41.54.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt die Substanz scharf bei 148° (korr. 150°), also höher als die analoge normale Propylverbindung. In seinen Eigenschaften gleicht der Körper den bereits beschriebenen homologen Verbindungen. Halogenderiate wurden erhalten, jedoch nicht näher untersucht.

Zur Verseifung werden 5 g des eben beschriebenen Methylesters der α-Acetatquecksilber-β-phenyl-isopropyläther-hydracrylsäure in der mehrfach angegebenen Weise mit 30 ccm (für 2 Mol. ber. 20.8 ccm) *n*-Natronlauge behandelt und das Verseifungsprodukt aus der entstehenden klaren Lösung durch 25 ccm (ber. für 1 Mol. 9.8 ccm) *n*-Schwefelsäure gefällt. Die Ausbeute betrug 3.7 g (87% der Theorie).

0.2985 g Sbst.: 0.3799 g CO₂, 0.0911 g H₂O. — 0.1998 g Sbst.: 0.1144 g HgS.

C₁₇H₁₄O₃Hg (406.1). Ber. C 35.46, H 3.47, Hg 49.25.
Gef. » 34.71, » 3.42, » 49.34.

Der Körper zersetzt sich unscharf gegen 188° (korr. 191°) und verhält sich in seinen Eigenschaften wie die bisher beschriebenen Anhydride.

Zur Darstellung der bisher beschriebenen Körper kamen nur solche Alkohole zur Verwendung, die sich in jedem Verhältnis mit Wasser mischten. Da die Butylalkohole, und besonders auch der im Folgenden verwendete Isobutylalkohol, jedoch für Wasser nur ein sehr geringes Lösungsvermögen besitzen, ist eine verhältnismäßig große Menge Isobutylalkohol nötig, um das zum Lösen des Quecksilberacetates erforderliche Wasser aufzunehmen. Zur Darstellung des Methylesters der α-Acetatquecksilber-β-phenyl-isobutyläther-hydracrylsäure werden daher 2 g zimtsaures Methyl in 35 ccm Isobutylalkohol gelöst und dann mit einer Lösung von 4 g Queck-

¹⁾ B. 36, 3575 [1903].

silberacetat in 5 ccm warmem Wasser versetzt. Etwa ausfallendes Quecksilberoxyd wird durch einige Tropfen Eisessig wieder in Lösung gebracht. Nach etwa 24 Stunden beginnt das Reaktionsprodukt, in Nadeln auszukristallisieren, während die Reaktion selbst erst nach etwa 8 Tagen beendet ist, indem erst dann durch Natronlauge kein Quecksilberoxyd mehr ausgefällt wird. Nach 17 Tagen betrug die Menge der auskristallisierten Verbindung 2 g (35% der Theorie). Beim Umkristallisieren derselben aus Essigäther, wobei ein Teil ungelöst zurückblieb (Mercuracetat), wird der reine Körper in weißen Nadeln vom Schmp. 152° (korr. 154°) erhalten. Zur Analyse war bei 100° getrocknet.

0.2503 g Sbst.: 0.3539 g CO₂, 0.1018 g H₂O. — 0.1999 g Sbst.: 0.0938 g HgS.

C₁₆H₂₂O₅Hg (494.16). Ber. C 38.85, H 4.49, Hg 40.47.

Gef. » 38.56, » 4.55, » 40.43.

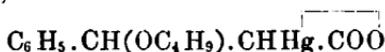
Zur Verseifung wurden 2 g des Acetates mit 12 ccm (für 2 Mol. ber. 8 ccm) *n*-Natronlauge verseift und aus der klaren Lösung das Verseifungsprodukt mit 12 ccm (ber. für 1 Mol. 4 ccm) *n*-Schwefelsäure gefällt. Die Ausbeute ergab 16 g gegen 1.7 g der Theorie (94%). Zur Analyse war bei 100° getrocknet.

0.2680 g Sbst.: 0.3611 g CO₂, 0.0907 g H₂O. — 0.1990 g Sbst.: 0.1098 g HgS.

C₁₂H₁₆O₃Hg (420.12). Ber. C 37.13, H 3.84, Hg 47.61.

Gef. » 36.75, » 3.79, » 47.54.

Das Anhydrid, dem die Formel



zukommt, zersetzt sich beim Erhitzen im Capillarrohr unscharf gegen 190° (korr. 193°) und besitzt die Eigenschaften der bisher beschriebenen, entsprechenden Verbindungen.

Weitere Versuche, mit *n*-Butylalkohol und seinen höheren Homologen den beschriebenen Verbindungen analoge herzustellen, verliefen bisher negativ, ebenso wie eine Reihe von Versuchen, in denen mehrwertige Alkohole wie Glykol und Glycerin als Lösungsmittel benutzt wurden, weil es nicht gelang, die drei Komponenten Alkohol, Quecksilberacetat und Zimtester neben einander in Lösung zu halten.

Eine große Anzahl den beschriebenen Esterderivaten analoger Verbindungen läßt sich selbstverständlich durch Variation des Esterradikals der verwandten Zimtsäureverbindung ermöglichen. Zur Darstellung des Äthylesters der α -Acetatquecksilber- β -phenyl-methylätherhydracrylsäure werden beispielsweise 10 g Quecksilberacetat in 15 ccm warmem Wasser gelöst und mit einer Lösung von 6 g zimtsaurem Äthyl in 40 ccm Methylalkohol vereinigt. Nach etwa 24 Stunden ist die Reaktion beendet, indem durch Natronlauge kein Quecksilberoxyd mehr abgeschieden

wird. Nach etwa 3 Tagen beginnt die Ausscheidung des in langen, weißen Nadeln krystallisierenden Reaktionsproduktes, dessen Ausbeute nach 12 Tagen 6.5 g (44.5% d. Th.) betrug. Der Körper wird wiederum am besten aus Essigäther umkrystallisiert und bildet alsdann kleine, durchsichtige Prismen, die zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurden.

0.1969 g Sbst.: 0.0980 g HgS.

$C_{14}H_{18}O_5Hg$ (466.1). Ber. Hg 42.91. Gef. Hg 42.89.

Der Körper ist isomer mit dem Methyl ester der α -Acetatquecksilber- β -phenyl-äthyläther-hydracrylsäure, löst sich wie dieser in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schmilzt jedoch im Gegensatz zu ihm schon bei 107°.

Zur Darstellung des Benzylesters der α -Acetatquecksilber- β -phenyl-methyläther-hydracrylsäure werden 5 g zimtsaures Benzyl und 7.5 g Quecksilberacetat (ber. 6.7 g) in je 10 ccm Methylalkohol gelöst und die Lösungen alsdann vereinigt. Nach einigen Tagen betrug die Menge des auskrystallisierten Reaktionsproduktes 8.75 g (52.7% d. Th.). Der Körper wurde aus Essigäther umkrystallisiert und so in Form von farblosen, seidenglänzenden Nadeln gewonnen, die bei 127° schmelzen. Zur Analyse war bei 100° getrocknet.

0.2035 g Sbst.: 0.0898 g HgS.

$C_{19}H_{20}O_5Hg$ (528.15). Ber. Hg 37.87. Gef. Hg 38.02.

Sehr interessant gestaltete sich dagegen die Wechselwirkung zwischen zimtsaurem Allyl und Quecksilberacetat in methylalkoholischer Lösung, indem auch die Doppelbindung des Allyls in gleicher Weise wie die des Zimtsäurerestes reagierte. Die Reaktion wurde in folgender Weise durchgeführt.

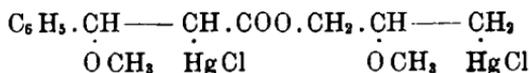
19 g Quecksilberacetat (für 2 Mol. ber. 17 g) wurden in absolut-methylalkoholischer Lösung (30–40 ccm) mit 5 g zimtsaurem Allyl (1 Mol.) vereinigt. Bereits nach einigen Stunden war das Quecksilber durch Natronlauge nicht mehr nachweisbar, trotzdem aber krystallisierte das Reaktionsprodukt auch in den nächsten Tagen nicht aus. Infolgedessen wurde die Lösung mit wässriger Chlornatriumlösung versetzt und so ein Chlorid gefällt, welches zuerst ölig, nach einiger Zeit zu einem weißen, krystallinischen Körper erstarrte. Dieser wurde aus heißem, absolutem Alkohol, in welchem er leicht löslich ist, umkrystallisiert und zur Analyse bei 100° getrocknet.

0.1967 g Sbst.: 0.1268 g HgS. — 0.2160 g Sbst.: 0.0856 g AgCl.

$C_{14}H_{18}O_4Hg_2Cl_2$ (721.04). Ber. Hg 55.47, Cl 9.83.

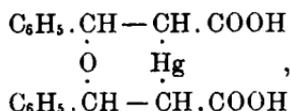
Gef. » 55.55, » 9.80.

Die Verbindung, der daher die Konstitutionsformel



zukommen dürfte, krystallisiert aus Alkohol in Form weißer Nadeln, welche bei 169° unter Gasentwicklung zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Essigäther. Auch in Natronlauge löst sie sich leicht, und auf Zusatz von Schwefelsäure fällt aus dieser Lösung ein weißer, flockiger Körper aus, der jedoch nicht näher untersucht wurde.

Gelegentlich einiger Versuche, in den beschriebenen Verbindungen das Quecksilber zu eliminieren und durch Wasserstoff zu ersetzen, um so zu den verschiedenen rein organischen Ätherverbindungen der β -Phenylhydracrylsäure zu gelangen¹⁾, wurde, wie bereits eingangs erwähnt, die Bildung einer α -Quecksilberdicarbonsäure beobachtet, der wir auf Grund von Analyse und Eigenschaften die Konstitutionsformel



zuschreiben und die vielleicht als α -Quecksilber-di- β -phenyl-anhydro-hydracrylsäure zu bezeichnen ist.

Zu ihrer Herstellung wurden 2 g des Anhydrids der α -Oxyquecksilber- β -phenyl-methyläther-hydracrylsäure mit wenig Alkohol angefeuchtet, in Wasser aufgeschlämmt und mit einer wäßrigen Lösung von 3 g Jodkalium (gegen 1.75 g der Theorie) zur Lösung gebracht. Beim Ansäuern derselben mit etwa 10 ccm *n*-Schwefelsäure fiel ein flockiger, weißer, bisweilen durch etwas ausgeschiedenes Quecksilberjodid rotgefärbter Körper aus, welcher zur Entfernung dieses Quecksilberjodides nochmals mit Jodkalium behandelt, rein weiß erhalten wurde. Seine Menge betrug im Durchschnitt 10% des angewandten Anhydrids. Der Körper wurde aus heißem Alkohol, in welchem er in geringem Maße löslich ist, umkrystallisiert und so in weißen, glänzenden, rhombischen Blättchen gewonnen, die bei etwa 200° unscharf unter Zersetzung schmelzen. Zur Analyse wurde bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1414 g Sbst.: 0.2183 g CO₂, 0.0396 g H₂O. — 0.0839 g Sbst.: 0.0381 g HgS. — 0.0997 g Sbst.: 0.0452 g HgS.

C₁₈H₁₆O₅Hg (512.12). Ber. C 42.18, H 3.15, Hg 39.05.

Gef. » 42.10, » 3.13, » 39.13, 39.07.

¹⁾ Die diesbezüglichen Resultate werden wir demnächst bekannt geben.

Das erhaltene Produkt ist in den meisten organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich, löst sich aber, dem Säurecharakter entsprechend, leicht in Alkalien, und zwar werden bei Anwendung von Phenolphthalein als Indicator zur Neutralisation fast genau 2 Mol. Natronlauge verbraucht. Aus den ammoniakalischen Lösungen scheidet Schwefelammonium zum Unterschied von den bisher beschriebenen Quecksilberderivaten der β -Phenyl-hydracrylsäure auch bei längerem Kochen kein Quecksilbersulfid ab, so daß das Quecksilber in dieser Verbindung ebenso wie in der von L. Pesci beschriebenen Quecksilberdibenzoesäure¹⁾ und der von E. Fischer dargestellten β -Quecksilberdipropionsäure²⁾ äußerst fest gebunden erscheint. Erst nach längerem Kochen mit konzentrierter Salz- oder Salpetersäure gelingt es, die Substanz zu zersetzen und das Quecksilber in der mit Ammoniak neutralisierten Lösung durch Schwefelwasserstoff quantitativ zu fällen.

Zum Schlusse dieser Arbeit sei noch mitgeteilt, daß auch Phenylpropionsäureester in alkoholischen Lösungsmitteln in ähnlicher Weise mit Quecksilberacetat reagieren wie die hier verwandten Zimtsäureester, und daß sich diese Reaktion nach einigen Vorversuchen auch auf alle Ester von Mono- oder Polycarbonsäuren ausdehnen läßt, die eine Acetylenbindung enthalten. Über die diesbezüglichen weiteren Ergebnisse werden wir demnächst berichten.

143. Emil Fröhlich: Über Spaltungen von asymmetrischen Diammoniumverbindungen in optische Antipoden.

(Eingegangen am 29. März 1911.)

Um zu asymmetrischen Diammoniumverbindungen zu kommen, habe ich eine Reihe ditertiärer Basen hergestellt³⁾ vom Typus: $X.R^1R^2R^3.N.Y.N.R^1R^2R^3X$, wobei $X =$ Halogen ist, $Y =$ Methylen, Äthylen, Trimethylen und $R^1, R^2, R^3 =$ verschiedenen Radikalen. Durch Addition von Halogenalkylen oder Halogenarylen sollten dann die gewünschten asymmetrischen Diammoniumverbindungen entstehen. Es zeigte sich jedoch, daß bei den dargestellten ditertiären Basen, wo Y Methylen oder Äthylen ist, die Bildung von Diammoniumverbindungen nicht zustande kommt: die Addition bleibt bei der Bildung von Monoammoniumverbindungen stehen. Erst bei den Trimethylenbasen ent-

¹⁾ L. Pesci, *o*-Mercuridibenzoesäure, Atti R. Accad. dei Lincei Roma, [5] 10, I, 413 (C. 1901, II, 108).

²⁾ B. 40, 386 [1907]. ³⁾ B. 40, 762 [1907].