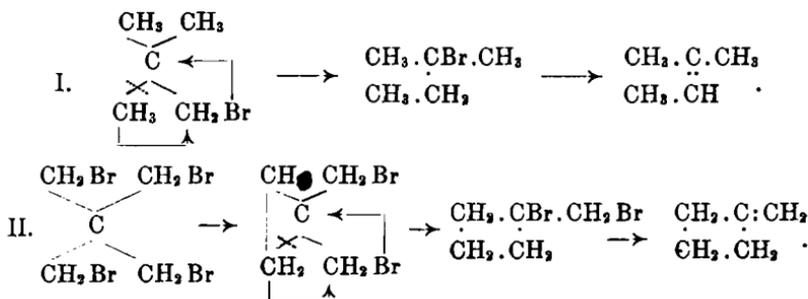


der Bildung des Trimethyl-äthylens¹⁾ bei Einwirkung von Lauge auf das Tertiärbutyl-carbinol-bromhydrin:



Spirocyclane entstehen hier nicht, ebenso wie im ersten Falle kein Dimethyl-trimethylen entsteht, welches letzteres bekannt ist und genügend stabil zu sein scheint.

240. Gerhard Grüttner:

Quecksilber-Derivate des Cyclohexans.

[Aus dem anorgan. Laboratorium d. Kgl. Techn. Hochschule Charlottenburg.]

(Eingegangen am 11. Mai 1914.)

Über Quecksilber-Derivate des Cyclohexans findet sich in der Literatur nur eine einzige Notiz:

Kurssanow²⁾ erhielt aus Cyclohexyl-jodid und Natriumamalgam Cyclohexyl-quecksilberjodid. Da im allgemeinen aus einfachen Halogen-kohlenwasserstoffen mit Natriumamalgam nur halogenfreie Quecksilberverbindungen entstehen, veranlaßte mich der auffällige Reaktionsverlauf zu einer genauen Untersuchung dieser Verbindungen.

Zur Darstellung der Cyclohexyl-quecksilberhalogenide verwandte ich die Einwirkung von Cyclohexyl-magnesiumhalogenid auf einen Überschuß von Quecksilberhalogenid, deren stets vollkommen einheitlicher Verlauf ein reines Reaktionsprodukt in guter Ausbeute gewährleistet.

So erhielt ich Cyclohexyl-quecksilber-chlorid- und -bromid, aus diesem durch Umsetzung mit alkoholischem Jodkalium das Jodid, das in allen Eigenschaften mit der Verbindung Kurssanows übereinstimmt.

¹⁾ A. ch. [6] 29, 362 [1893].

²⁾ Ж. 31, 535; C. 1899, II, 477.

Erhebliche Schwierigkeiten bereitete die Reindarstellung des Quecksilber-dicyclohexyls, das wegen seiner großen Zersetzlichkeit auf keine Weise nach der Natriumamalgam-Methode dargestellt werden konnte. Ich erhielt es schließlich nach der Methode von Pfeiffer¹⁾. Dieser beobachtete, daß Quecksilberhalogenid durch Phenyl-magnesiumbromid in Quecksilber-diphenyl überführt wird, wenn von letzterem Reagens die etwa doppelte theoretische Menge zur Anwendung kommt. Phenyl-quecksilberhalogenid bildet sich hierbei nicht.

Bei der Übertragung dieser Reaktion in die hydroaromatische Reihe gelang es mir aber selbst bei Anwendung der sechsfachen berechneten Menge an Cyclohexyl-magnesiumbromid nicht, die Bildung von Cyclohexyl-quecksilberbromid ganz zu vermeiden. Die Trennung dieser letzten Reste vom Quecksilber-dicyclohexyl gelang am besten unter Benutzung seiner außerordentlich geringen Krystallisationsgeschwindigkeit in stark übersättigter, ätherischer Lösung. Die Verbindung schied sich hieraus zunächst stets als Öl ab, in dem die halogenhaltigen Nebenprodukte bei 0° unlöslich sind. Nach dem Abfiltrieren entzog ich dem Öl den Äther durch Ausschütteln mit absolutem Alkohol, worauf es sofort krystallinisch erstarrte.

Die Quecksilber-Derivate des Cyclohexans sind viel unbeständiger als die des Benzols. Absolut reines und trocknes Quecksilber-dicyclohexyl zeigt im Vakuum-Dunkelexsiccator über Phosphorpentoxyd schon nach zwei Stunden geringe Graufärbung; innerhalb 24 Stunden geht es in eine schwarze, schmierige Masse über. Beständiger sind die Halogenverbindungen, doch zersetzen auch diese sich sämtlich schon bei längerem Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt unter Quecksilber-Abscheidung. Um die richtigen Werte für die Schmelzpunkte der unzersetzten Verbindungen zu erhalten, wurde deshalb bei der Schmelzpunktsbestimmung stets die Substanz in das auf etwa 5° unter dem Schmelzpunkt vorgewärmte Bad gebracht und die letzten 5° in höchstens 3 Minuten zurückgelegt. Die so erhaltenen Schmelzpunkte waren um 1—2° höher als die bei langsamem Erhitzen gefundenen.

Die Löslichkeit der Cyclohexyl-quecksilber-Verbindungen ist durchweg erheblich größer als die der entsprechenden Phenylderivate.

Sämtliche Cyclohexyl-quecksilber-Verbindungen zeigen starkes Reduktionsvermögen gegen ganz schwach salpetersaures oder neutrale Goldchlorid- und Silbernitrat-Lösung. Aus letzterem fällen die halogenhaltigen Verbindungen in der Hitze im ersten Augenblick unzersetztes Halogensilber. Nach wenigen Sekunden fällt jedoch massenhaft Silber aus. Es gelingt deshalb nicht, auf diesem Wege durch

¹⁾ B. 37, 1125 [1904].

doppelte Umsetzung das Nitrat zu erhalten. Ebenso wenig konnte ich das Hydroxyd mit feuchtem Silberoxyd darstellen, da auch dieses größtenteils reduziert wurde.

Noch stärker ist das Reduktionsvermögen beim Quecksilberdicyclohexyl. Schwach salpetersaure Silbernitrat- oder Goldchloridlösung scheidet aus seiner Lösung in der Wärme momentan große Mengen Metall aus. Unter geeigneten Bedingungen kann man mit Leichtigkeit schöne Metallspiegel erhalten. Merkwürdigerweise werden ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung nur sehr langsam und unvollständig reduziert.

Wahrscheinlich rührt die Reduktionswirkung von einer Dehydrogenisierung des Cyclohexan-Ringes her, doch geht diese nicht sofort bis zum Benzolderivat. Wenigstens konnte ich keine Bildung von Quecksilberdiphenyl feststellen. Es hinterblieben vielmehr immer nur Quecksilberhaltige, leicht zersetzliche Öle, wahrscheinlich Derivate des Di- oder Tetrahydro-benzols.

In seiner Eigenschaft Quecksilbersalze zu addieren, stimmt das Quecksilberdicyclohexyl völlig mit dem Quecksilberdiphenyl überein.

Experimentelles.

Cyclohexyl-quecksilberbromid.

In 23 g Cyclohexyl-magnesiumbromid in 100 g absolutem Äther wurden 45 g (1.03 Mol.) staubfein pulverisiertes Quecksilberbromid in kleinen Portionen unter ständigem kräftigen Umschütteln allmählich eingetragen. Unter erheblicher Wärmeentwicklung erfolgte anfangs Lösung. Nach einiger Zeit trat Schichtenbildung ein. Weiteres Quecksilberbromid löste sich nicht mehr, sondern wurde unter ständigem gelinden Sieden des Äthers allmählich in ein flockiges Pulver verwandelt. Ich erhitzte noch zwei Stunden zum Sieden, zersetzte mit Eis, säuerte mit verdünnter Salzsäure an und verjagte den gesamten Äther zuletzt bei 60° durch einen Luftstrom.

Der abgesaugte und mit kaltem absolutem Alkohol gewaschene Niederschlag wurde zur Entfernung des überflüssigen Quecksilberbromids mit 500 g Wasser eine halbe Stunde auf dem Wasserbade unter Umrühren digeriert, kochend abgesaugt, gründlich mit Wasser und Alkohol gewaschen und bei 60° getrocknet. Ausbeute: 35 g = 78% der Theorie.

Zur Reinigung wurde aus Benzol umkrystallisiert. Weiße, diamantglänzende Blättchen. Schmp. 153°, unkorrt.

Zur Analyse wurde noch einmal aus Benzol umkrystallisiert, mit Äther gewaschen und im Vakuum über Pentoxyd bei 60° getrocknet.

0.6700 g Sbst.: 0.4852 g CO₂. — 0.5274 g Sbst.: 0.3350 g HgS (nach Carius). — 0.4121 g Sbst.: 0.2080 g AgBr (nach Carius).

C₆H₁₁HgBr (363). Ber. C 19.83, Hg 55.10, Br 22.02.

Gef. » 19.75, » 54.73, » 21.48.

10.00 g Benzol von 29° lösten 0.3330 g Sbst. — 10.00 g absoluter Alkohol von 29° lösten 0.0424 g Sbst.

Cyclohexyl-quecksilberbromid ist unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Petroläther, leichter in Äther und Benzolhomologen, besonders in der Wärme. Spielend lösen Pyridin, Anilin und Dimethylanilin schon in der Kälte. Lichtempfindlich. In trockenem Zustande nach Reibung stark elektrisch.

Chlorid. 20 g Cyclohexyl-magnesiumchlorid in 100 g Äther + 48 g Quecksilberchlorid genau wie oben behandelt. Ausbeute: 30 g Cyclohexyl-quecksilberchlorid. Weiße, diamantglänzende Blättchen aus Benzol oder Alkohol.

Schmp. 163—164°, unkor. Löslichkeit und Eigenschaften ganz analog dem Bromid.

0.4065 g Sbst.: 0.3346 g CO₂. — 0.4252 g Sbst.: 0.3082 g HgS. — 0.8770 g Sbst.: 0.3935 g AgCl.

C₆H₁₁HgCl (318.5). Ber. C 22.62, Hg 62.89, Cl 11.13.
Gef. » 22.44, » 62.46, » 11.10.

Jodid. 3 g in 50 g Alkohol + 50 g Benzol gelöstes Bromid (oder entsprechende Menge Chlorid) wurden mit einem geringen Überschuß von kalt gesättigter, alkoholischer Jodkalium-Lösung eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht, auf dem Wasserbade völlig abgedampft, mit kaltem Alkohol angerieben, abgesaugt, mit warmem Wasser, darauf mit kaltem Alkohol gewaschen. Ausbeute fast quantitativ. Aus Benzol oder Alkohol krystallisierten weiße, glänzende, lichtempfindliche Blättchen. Schmp. 143° (unkorr.). (Kurssanow: 142°.)

Zersetzten sich im Capillarrohr bei 159° unter Aufschäumen und Abscheidung von Quecksilberjodid.

0.5762 g Sbst.: 0.3678 g CO₂. — 0.8240 g Sbst.: 0.4634 g HgS. — 0.2655 g Sbst.: 0.1521 g AgJ.

C₆H₁₁HgI (410). Ber. C 17.56, Hg 48.78, J 30.96.
Gef. » 17.41, » 48.46, » 30.97.

Sulfid. 3 g Bromid wurden in 50 g Pyridin gelöst, mit der gleichen Menge absolutem Äther verdünnt und in die auf -10° abgekühlte Lösung 2 Minuten lang ein stürmischer Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet. Der rein weiße Niederschlag wurde sofort abgesaugt, mit eiskaltem Pyridin-Äther und absolutem Äther gründlich gewaschen und sofort auf Ton im Vakuum-Dunkelexsiccator über Pentoxyd getrocknet. Ausbeute: nur 1.6 g, da viel in der Pyridinlösung bleibt.

0.9462 g Sbst.: 0.3742 g BaSO₄ (nach Carius). — 0.4504 g Sbst.: 0.3472 g HgS (nach Carius).

$(C_6H_{11}Hg)_2S$ (598.1). Ber. S 5.36, Hg 66.88.

Gef. » 5.43, » 66.42.

Das Sulfid ist ziemlich leicht löslich in Pyridin und Schwefelammonium, in andren Lösungsmitteln unlöslich. Im feuchten Zustand ist es sehr zersetzlich und schwärzt sich bei gewöhnlicher Temperatur schon in wenigen Stunden. Im Vakuum-Dunkelexsiccator über Pentoxyd ist es mehrere Tage haltbar. Das Sulfid zeigte keinen Schmelzpunkt, sondern färbte sich, trocken erhitzt, rasch schwarz.

Quecksilber-dicyclohexyl.

In 35 g Cyclohexyl-magnesiumbromid in 100 g absolutem Äther wurden 5.5 g Quecksilberbromid (16.7 % der Theorie) in beschriebener Weise eingetragen, eine halbe Stunde gekocht, mit Eis und verdünnter Salzsäure zersetzt und die abgetrennte, über Natriumsulfat getrocknete Ätherschicht auf etwa $\frac{1}{4}$ eingedampft. Darauf wurde durch Aufblasen eines trocknen Luftstromes unter 0° abgekühlt, wobei sich geringe Mengen Cyclohexyl-quecksilberbromid krystallinisch ausschieden. Dem von den Krystallen abfiltrierten Öl wurden die letzten Reste Äther durch Ausschütteln mit dem dreifachen Volumen absoluten Alkohols entzogen, wobei es krystallinisch erstarrte.

Die Krystalle wurden abgesaugt, mit eiskaltem Alkohol gewaschen, in absolutem Alkohol heiß gelöst und in die filtrierte Lösung so lange Wasser von 60° eingespritzt, bis eine entstehende Trübung sich beim Umschwenken gerade noch auflöste. Dann wurde unter starkem Rühren in einer Kältemischung abgekühlt, wobei die reine Verbindung in schneeweißen, harten Körnern ausfiel, die abgesaugt, mit 50-proz. Alkohol gewaschen und sofort im Vakuum-Dunkelexsiccator über Phosphorpenoxyd bei 40° getrocknet wurden. Ausbeute wegen der sehr verlustreichen Reinigung nur 3 g.

Zu traubigen Gebilden vereinigte, unregelmäßige Krystallkörner. Schmolzen bei 78—79° (unkorr.) zu einer völlig klaren, farblosen Flüssigkeit, die nach wenigen Sekunden Quecksilber ausschied.

0.3798 g Sbst.: 0.5452 g CO₂, 0.1882 g H₂O, 0.2095 g Hg.

C₁₂H₂₂Hg (366). Ber. C 39.34, H 6.01, Hg 54.65.

Gef. » 39.15, » 5.54, » 55.16.

Quecksilber-dicyclohexyl ist spielend löslich in kaltem Äther und Benzol, merkbar in kaltem, absolutem Alkohol, leichter in der Wärme. Die Verbindung ist auch in reinem, trockenem Zustande außerordentlich unbeständig. Im Vakuum-Dunkelexsiccator über Pentoxyd macht sich bereits nach 2 Stunden schwache Graufärbung bemerkbar, nach 24 Stunden ist alles zu einem schwarzen Öl zerflossen. Das Verhalten gegen Silbernitrat und Goldchlorid ist oben beschrieben.

Durch Addition von Quecksilbersalzen an das Quecksilber-dicyclohexyl, die in beliebigem Lösungsmittel in der Kälte sofort er-

folgte, stellte ich das Cyanid und die Halogenide dar; letztere erwiesen sich nach Analyse, Schmelzpunkt und Mischprobe als identisch mit den auf oben beschriebene Weise dargestellten Verbindungen.

Cyanid. 3 g Quecksilber-dicyclohexyl in Äther + 2.5 g Quecksilbercyanid in Alkohol wurden auf dem Wasserbade abgedampft, das überschüssige Quecksilbercyanid mit Wasser ausgewaschen und das Rohprodukt aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute an reinem Cyclohexyl-quecksilbercyanid 4 g. Weiße, glänzende, lichtempfindliche Blättchen. Schmp. 144° (unkorr.). Zersetzten sich im Capillarrohr bei 190° unter Quecksilberabscheidung und Gasentwicklung. Löslichkeit erheblich größer als die der Halogenverbindungen.

0.9260 g Sbst.: 0.9164 g CO₂, 0.2990 g H₂O, 0.5963 g Hg. — 0.7040 g Sbst.: 27.4 ccm N (21°, 756 mm).

C₇H₁₁NHg. Ber. C 27.18, H 3.56, N 4.53, Hg 64.72.

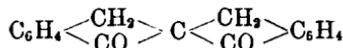
Gef. » 26.99, » 3.61, » 4.49, » 64.89.

241. C. A. Cutts: Über die Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Dibenzyl-malonsäure.

(Eingegangen am 16. April 1914.)

Wie Kipping nachgewiesen hat, kondensieren sich die Chloride bestimmter aromatischer Säuren unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid zu Ketonderivaten dicyclischer Kohlenwasserstoffe; so liefert z. B. die β -Phenyl-propionsäure das α -Hydrindon¹⁾, die höheren Säuren homologe Verbindungen²⁾.

Einer Anregung Prof. Kippings folgend, habe ich selbst dann einige entsprechende Versuche mit der Dibenzyl-malonsäure angestellt, weil es möglich erschien, die genannte Säure auf diesem Wege in eine Verbindung von der Konstitutionsformel:



zu verwandeln. Da die Isolierung des Chlorids der Säure und dessen spätere Kondensation zu dem cyclischen Derivat jedoch aller Voraussicht nach Schwierigkeiten gemacht haben würde, so bemühte ich mich, das gesuchte Diketon direkt durch Behandeln der Dibenzyl-malon-

¹⁾ Kipping, Soc. 65, 480 [1894].

²⁾ Kipping und Hill, Soc. 75, 144 [1899]. — Kipping und Hunter, Soc. 79, 602 [1901].