

110. Walther Schrauth, Walter Schoeller und Richard Struensee: Über einige komplexe Quecksilberverbindungen des zimtsauren Methyls und der Zimtsäure.

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

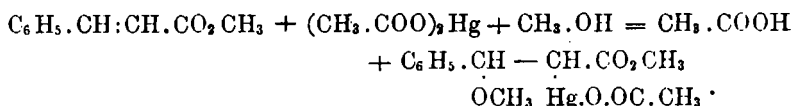
(Eingegangen am 28. Februar 1910.)

Im letzterschienenen Heft dieser »Berichte« (1910, S. 573 ff.) macht Hr. Einar Biilmann im Zusammenhang mit seinen Untersuchungen über die isomeren Zimtsäuren Mitteilung über das innere Anhydrid der α -Oxymercuri- β -phenyl-hydracrylsäure, welches er durch Einwirkung von Mercuriacetat auf Allozimtsäure in wäßriger Lösung gewonnen hat. Zum Schluß seiner interessanten Ausführungen erwähnt er alsdann, daß er auch mit zimtsaurem Methyl eine komplexe Quecksilberverbindung erhalten hat, während die gewöhnliche Zimtsäure an sich bekanntlich in diesem Sinne nicht reaktionsfähig ist.

Im Verlauf einer eingehenden Untersuchung über die Anlagerung von Mercurisalzen an die doppelte Bindung ungesättigter Fette, die sich unter besonderen Umständen in außerordentlich glatter Weise ermöglichen läßt, erschien es uns als ratsam, den Mechanismus dieser Reaktion zunächst an einfacheren, analog zusammengesetzten Produkten zu studieren. Wir haben hier nun zufälligerweise auch die Zimtsäureester in das Bereich dieser Untersuchungen gezogen und haben bei der bisherigen Verwendung des Methylesters wohl charakterisierte Reaktionsprodukte erhalten, welche bei ihrer Verseifung mit Ätzalkalien auch die entsprechenden Oxyquecksilber-carbonsäure-anhydride ergeben haben. Durch die Mitteilungen des Hrn. Einar Biilmann sehen wir uns nun veranlaßt, die bis heute vorliegenden Ergebnisse der diesbezüglichen Untersuchungen, deren experimentelle Durchführung der eine von uns (R. Struensee) zum Gegenstand seiner Promotionsarbeit gemacht hat, in Kürze bekannt zu geben, zugleich in der Hoffnung, daß eine gegenseitige Verständigung über das vorliegende Arbeitsgebiet ermöglicht werde.

Die Reaktion, mit deren Hilfe uns die Darstellung von Quecksilbersubstitutionsprodukten des zimtsauren Methyls gelungen ist, und die uns in gleicher Weise eine Mercurierung z. B. der Öl- und Linolsäureester bzw. ihrer Glyceride (Triolein) ermöglicht hat, ist gekennzeichnet durch die Behandlung dieser ungesättigten Verbindungen mit Quecksilbersalzen in alkoholischen Lösungsmitteln, wobei interessanterweise diese Lösungsmittel an der Reaktion teilnehmen, so daß die Ester mercurierter Äthercarbonsäuren gebildet werden. Während nun diese Produkte bei Verwendung der oben genannten Fettsäure-Ver-

bindungen meist Öle hohen spezifischen Gewichtes und vielfach auch starken Lichtbrechungsvermögens darstellen, gelingt bei Verwendung von Zimtsäure-methylester die Herstellung außerordentlich schön kristallisierender Substitutionsprodukte, welche sich ohne Abspaltung des Quecksilbers leicht verseifen lassen und uns mühelos einen Einblick in den Verlauf der Reaktion gewährt haben. Diese verläuft im Sinne der folgenden Gleichung:



Zur Darstellung des Methylesters der α -Acetatquecksilber- β -phenyl-methyläther-hydracrylsäure werden 20 g nicht ganz trocknes Quecksilberacetat (ber. 19.6 g) in 100—120 ccm Methylalkohol warm gelöst. Die erhaltene Lösung wird mit 10 g Zimtsäuremethylester versetzt und gut durchgerührt. Nach Verlauf von etwa 4 Stunden beginnt die Ausscheidung des kristallinen Reaktionsproduktes, und nach etwa 6 Stunden ist die Reaktion beendet, indem durch Natronlauge das Quecksilber nicht mehr fällbar ist. Nach etwa 2 Tagen beträgt die Menge des in langen, spießartig aufwärts gerichteten Nadeln kristallisierten Acetates etwa 18 g (64—65 % der Theorie), während der Rest des Reaktionsproduktes aus der Mutterlauge durch Einengen als Acetat oder durch Zusatz einer wäßrigen Kochsalzlösung als Chlorid gewonnen werden kann. Zur Reinigung wird das Acetat aus Essigäther event. unter Zusatz von Petroläther umkristallisiert und zur Analyse im Vakuum getrocknet.

0.1985 g Sbst.: 0.2493 g CO_2 , 0.0621 g H_2O . — 0.1989 g Sbst.: 0.1021 g H_2S .

$\text{HgC}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (452.1). Ber. C 34.51, H 3.56, Hg 44.24.

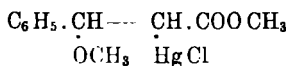
Gef. » 34.25, » 3.50, » 44.23.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt die Verbindung scharf bei 139° (korr. 140.5°), in den gewöhnlichen organischen Solvenzien, Alkohol, Essigäther, Aceton u. a. ist sie schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich, aus Essigäther kristallisiert sie in kleinen, warzenförmig verwachsenen Nadelchen. Bemerkenswert dürfte ferner die Tatsache sein, daß die anfangs aus der methylalkoholischen Lösung ausgeschiedenen, feinen, spießartigen Krystalle bei längerem Stehen (4—6 Tage) vollständig in derbe, durchsichtige Prismen übergehen, welche oft zentimeterlang und mehrere Millimeter dick sind, und über deren genaue Messung wir später ausführlicher berichten wollen.

Die Acetatgruppe des an Kohlenstoff gebundenen Quecksilberrestes ist außerordentlich reaktionsfähig und läßt sich leicht durch

andere negative Gruppen ersetzen. So haben wir durch doppelte Umsetzung mit Halogennatriumsalzen leicht die entsprechenden Halogenquecksilberverbindungen darstellen können.

Das Chlorid krystallisiert aus Essigäther in kurzen, verwachsenen Nadelchen und schmilzt bei 132.5° (korr. 133.5°). Die Analyse, zu der das Präparat ebenfalls im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet war, weist auf einen Körper der Zusammensetzung



0.2002 g Sbst.: 0.2252 g CO₂, 0.0577 g H₂O. — 0.1974 g Sbst.: 0.1069 g HgS. — 0.1844 g Sbst.: 0.0612 g AgCl.

C₁₁H₁₃O₃HgCl (428.5). Ber. C 30.80, H 3.06, Hg 46.67, Cl 8.27.

Gef. » 30.68, » 3.22, » 46.66, » 8.21.

Das entsprechende Bromid krystallisiert ebenfalls in Nadelchen und schmilzt bei 110.5°.

0.2069 g Sbst.: 0.1015 g HgS. — 0.1958 g Sbst.: 0.0773 g AgBr.

C₁₁H₁₃O₃HgBr (473). Ber. Hg 42.28, Br 16.90.

Gef. » 42.27, » 16.80.

Das entsprechende, ebenfalls in Nadelchen krystallisierende Jodid schmilzt bei 100°.

0.1450 g Sbst.: 0.0648 g HgS. — 0.1572 g Sbst.: 0.0706 g AgJ.

C₁₁H₁₃O₃HgJ (520). Ber. Hg 38.46, J 24.41.

Gef. » 38.51, » 24.28.

Auch durch saure Stickstoffderivate ist die am Quecksilber haftende Acetatgruppe leicht ersetzbar. Durch Umsetzung mit diäthylbarbitursäurem Natrium (Veronalnatrium) erhielten wir die erwartete Veronalquecksilberverbindung.

0.1853 g Sbst.: 0.0747 g HgS. — 0.3130 g Sbst.: 12.5 ccm N über 33-proz. Kalilauge (18°, 756.5 mm).

C₁₀H₂₄O₆N₂Hg (576). Ber. Hg 34.71, N 4.86.

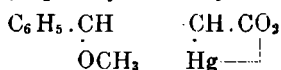
Gef. » 34.74, » 4.61.

Zur Verseifung werden 5 g des Mylesters der α-Acetatquecksilber-β-phenyl-methyläther-hydracrylsäure mit 30 ccm (für 2 Mol. ber. 22 ccm) n-Natronlauge zum Sieden erhitzt, wobei schnelle Lösung eintritt. Diese wird nach dem Erkalten mit 20 ccm (für 1 Mol. ber. 11 ccm) n-Schwefelsäure versetzt, wobei sich das Verseifungsprodukt als weißflockiger Niederschlag abscheidet. Es wird nach kurzem Stehen abgesaugt, bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-Reaktion mit Wasser gewaschen und zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Da das Produkt sofort analysenrein ist, wird eine weitere Reinigung, die durch Lösen in Essigäther und Fällen mit Petroläther wohl möglich wäre, überflüssig.

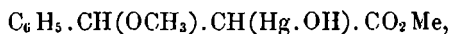
0.2018 g Sbst.: 0.2326 g CO₂, 0.0456 g H₂O. — 0.1509 g Sbst.: 0.0926 g HgS.

C₁₀H₁₀O₃Hg (378). Ber. C 31.75, H 2.66, Hg 52.91.
Gef. » 31.44, » 2.53, » 52.88.

Der neue Körper, welcher, ebenso wie die eben beschriebenen Ester-derivate, in ammoniakalischer Lösung mit Ammoniumsulfid versetzt, sofortige Schwarzfärbung zeigt¹⁾, ist demnach ein inneres Anhydrid der α -Oxyquecksilber- β -phenyl-methyläther-hydracrylsäure:



und steht in naher Beziehung zu dem von Biilmann beschriebenen inneren Anhydrid der α -Oxymercuri- β -phenyl-hydracrylsäure. Wie die Oxyquecksilber-carbonsäure-anhydride überhaupt, wird auch die neue Substanz von Alkalien gelöst unter Bildung der entsprechenden Alkalisalze, welche wiederum mit Schwermetallsalzlösungen Niederschläge der schwer löslichen Metallsalze geben, denen die allgemeine Formel



zukommt. Beim raschen Erhitzen im Capillarrohr zersetzt sich das Anhydrid unter Gasentwicklung unscharf gegen 184° (korr. 187°).

Die Darstellung und Verseifung des Methyl esters der α -Acetatquecksilber- β -phenyl-äthyläther-hydracrylsäure verläuft analog den bisher beschriebenen Versuchen, nur daß die Reaktion nicht in methyl-, sondern in äthylalkoholischer Lösung durchgeführt wird.

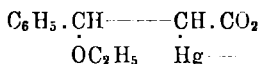
Das aus 20 g Quecksilberacetat, 10 g zimtsauerm Methyl und 200 cem absolutem Äthylalkohol erhaltene Reaktionsprodukt bildet ebenfalls lange, spießartige Nadeln, die jedoch zum Unterschied von dem Methylderivat auch bei längerem Stehen ihre ursprüngliche Form beibehalten. Die Menge der auskrystallisierten Acetatverbindung beträgt nach mehrtägigem Stehen 9 g (31% der Theorie), doch läßt sich diese Ausbeute wesentlich erhöhen durch Anwendung wäßrigen Äthylalkohols, der den Verlauf der Reaktion nicht nachteilig beeinflußt und in dem das Quecksilberacetat leichter löslich ist als in absolutem Alkohol. Aus der Mutterlauge läßt sich der Rest des Reaktionsproduktes durch Eindampfen als Acetat oder durch Fällern mit wäßriger Kochsalzlösung als Chlorid gewinnen. Zur Analyse wurde die Substanz, welche in den meisten organischen Solvenzien sehr leicht löslich ist, aus Essigäther umkrystallisiert und so in Form haarfeiner, verfilzter Nadeln erhalten. Sie schmilzt bei 122.5° (korr. 123°).

0.2762 g Sbst.: 0.3623 g CO₂, 0.0925 g H₂O. — 0.2014 g Sbst.: 0.1004 g HgS.

C₁₄H₁₈O₅Hg (466.1). Ber. C 36.04, H 3.86, Hg 42.91.
Gef. » 35.77, » 3.75, » 42.96.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 42, 783 [1903].

Auch in der Reaktionsfähigkeit der Acetatgruppe bestehen dem Methyl-derivat gegenüber keinerlei Unterschiede. Das Chlorid, welches bei 114° schmilzt, und ebenfalls in Nadeln krystallisiert, ergab bei der Analyse einen Quecksilbergehalt von 45.29% gegenüber 45.19% der Theorie. Ebenso wenig sind für die Verseifung, welche zu einem inneren Anhydrid der Formel



führt, irgend welche Schwierigkeiten gegeben.

Zurzeit sind wir damit beschäftigt, zu untersuchen, ob in den beschriebenen Verbindungen eine Substitution des Quecksilbers durch andere einwertige Radikale möglich ist, und inwieweit bei einer derartigen Reaktion die benachbarte Oxalkylgruppe in Mitleidenschaft gezogen wird. Es soll dann weiter untersucht werden, wie weit die an der Reaktion teilnehmenden Alkohole durch andere ein- und mehrwertige Alkohole bezw. Phenole ersetzbar sind, und ob die Reaktion analogen Verlauf nimmt, wenn sich die Doppelbindung an einer der Carboxylgruppe ferner gelegenen Stelle befindet, wie dies beispielsweise für Vinyl- und Allyl-fettsäureester oder für die Derivate der höheren ungesättigten Fettsäuren zutrifft.

111. Heinrich Wieland und Ernst Wecker:

Farbige Additionsprodukte aromatischer Amine. Ein Beitrag zur Frage nach dem Mechanismus der Benzolkern-Substitution. (VII¹⁾).

[Mitteil. aus dem Chem. Laborat. der Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 28. Februar 1910.)

Gelegentlich der Untersuchung der Tetraarylhydrazine wurde vor etwa zwei Jahren festgestellt, daß ebenso wie die Verbindungen dieser Körperklasse auch die tertiären Amine imstande sind, sich mit Brom und mit Metalloidschloriden, z. B. SbCl_3 , zu tieffarbigen, unbeständigen Additionsprodukten zu vereinigen. So zeigte Triphenylamin durch eine intensiv auftretende Grünfärbung an, daß der Bromierung im Kern eine labile Addition vorhergeht. Beim *p*-Tritolylamin konnte das primäre dunkelblaue Produkt in krystallisierter, wenn auch nicht analysierbarer Form, für kurze Zeit wenigstens isoliert werden. Zur

¹⁾ Die Abhandlung schließt sich den Untersuchungen über aromatische Hydrazine und Amine an, namentlich der dritten, (diese Berichte 40, 4260 [1907]).