

247. Walter Schoeller:

**Zur Konstitution des Acetatquecksilber-ameisensäureesters.
Erwiderung an W. Manchot.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. August 1920.)

Es ist seit langem bekannt, daß die Festigkeit, mit welcher sich ein Substituent an das Kohlenstoffatom zu binden vermag, nicht allein von seiner Natur abhängig ist, sondern sehr wesentlich von dem Charakter der anderen Substituenten mitbestimmt wird. So ist beispielsweise in der Reihe der Halogen-carbonsäuren das α -gebundene Halogen leichter Umsatzreaktionen mit Ammoniak, feuchtem Silberoxyd oder Alkalien zugänglich, als das in β -Stellung befindliche, und dieses wiederum übertrifft bei weitem die Reagibilität des aromatisch gebundenen Halogens.

Noch deutlicher wird der Einfluß der Nebensubstituenten auf die Festigkeit der Halogenbindung bei Verbindungen, welche nur ein Kohlenstoffatom enthalten, wie etwa bei Chloroform und Phosgen, oder, wenn man in der Reihe der Monohalogenderivate bleiben will, bei Chlormethyl und Chlor-ameisensäureester.

Der tiefere Sinn, der diesen Erfahrungen zu Grunde liegt, wird sich wohl nicht eher deuten lassen, als bis es gelungen sein wird, die neueren Anschauungen über Ultrastruktur und das Wesen der Valenz, wie etwa Kossel sie deutet, auch auf das Kohlenstoffatom zu übertragen, und sie dann mit der van't Hoff'schen Hypothese in Übereinstimmung zu bringen.

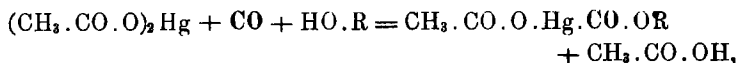
Jedenfalls ist es von Interesse, daß auch metallische Substituenten, wie z. B. das Quecksilber, sich mit jenen für die Halogene kurz angedeuteten Bindungsverhältnissen in eine befriedigende Parallele stellen lassen. So spalten aus der Reihe der mercurierten Carbonsäuren die α -substituierten das Metall schon bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzem Stehen mit Ammoniumsulfid als HgS ab, die β -substituierten erst nach gelindem Erwärmen, während man das entsprechende Derivat der Benzoesäure, wie ich in Gemeinschaft mit Schrauth gezeigt habe¹⁾, kochen muß, um HgS -Abspaltung zu erlangen. Doch lassen die mercurierten aromatischen Carbonsäuren besonders gut den Einfluß der Nebengruppierung erkennen, indem das entsprechende Anthranilsäure- und mehr noch das Salicylsäure-Derivat leichter mit Ammoniumsulfid in Reaktion tritt.

In der Reihe der einfachsten komplexen Quecksilberverbindungen ist ebenfalls die Analogie mit der Stabilität der entsprechenden Ha-

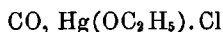
¹⁾ Bio. Z. 33, 398 u. 401 [1911].

logenverbindungen gewahrt, denn Chlorquecksilber-methyl erweist sich gegen Ammoniumsulfid als viel beständiger, wie Chlorquecksilber-ameisensäureester.

Wir hatten dies letztere Produkt erhalten¹⁾ durch Einwirken von Kohlenoxydgas auf Quecksilberacetat in alkoholischer Lösung im Sinne der Gleichung:

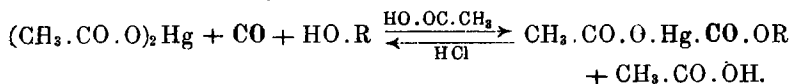


Doch glaubte Manchot²⁾, ihm nur additionellen Charakter zusprechen zu können und formuliert die Verbindung wie folgt:



Manchot ist zu seiner Auffassung geführt worden durch die schon von uns³⁾ experimentell festgelegte Empfindlichkeit unserer Verbindungen Halogenwasserstoffsäuren gegenüber, mit welchen Kohlenoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur wieder abgespalten wird. Sauerstoffsäuren gegenüber sind die Verbindungen beständiger, was für alle komplexen Quecksilberverbindungen typisch ist, wie schon Dimroth⁴⁾ hervorgehoben hat. Die größere Resistenz der Komplexbindung den Sauerstoffsäuren gegenüber erklärt sich wohl zwanglos aus der recht geringen Affinität des Quecksilbers zu Sauerstoff entsprechend seiner Natur als Halbedelmetall.

Die Empfindlichkeit der organischen Quecksilberverbindungen gegen Halogenwasserstoffsäuren ist eine recht verschiedene⁴⁾ und abhängig von den eingangs geschilderten Faktoren in strenger Parallele zur Ammoniumsulfid-Reaktion. So ist es auch für den mit der Chemie dieser Körperklasse näher Vertrauten ohne weiteres verständlich, daß die Reaktion, welche zur Bildung des Acetatquecksilber-ameisensäureesters geführt hat, unter dem Einfluß von Halogenwasserstoffsäuren, etwas weniger leicht durch Sauerstoffsäuren, wieder reversibel wird im Sinne der Gleichung:



Von Interesse ist allerdings die Feststellung Manchots⁵⁾, daß bei der Einwirkung von Jodalkyl die Reaktion im gleichen Sinne verläuft, wie bei Verwendung von Jodwasserstoffsäure, doch vermögen

¹⁾ B. 46, 2871 [1913]. ²⁾ B. 58, 984 [1920].

³⁾ B. 46, 2870—2871 [1913].

⁴⁾ O. Dimroth, Habilitationsschrift, Tübingen 1900, S. 9—12.

⁵⁾ B. 53, 984 [1920].

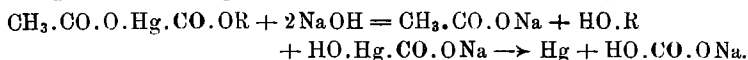
wir seinen daraus gezogenen Folgerungen, die ihn zur Aufstellung seiner Additionsformel führten, nicht zu folgen und zwar besonders noch aus den folgenden Gründen.

Wir haben die Konstitution des Acetatquecksilber-ameisensäureesters durch folgende experimentelle Befunde begründet¹⁾:

1. Die Ortsbestimmung des Quecksilbers führten wir nach Dimroth aus durch Einwirkung von 1 Mol. Jod auf die ätherische Suspension des Chlorquecksilber-ameisensäureesters. Unter Abspaltung von Quecksilberjodid bildet sich dabei quantitativ Chlor-ameisensäureester, welcher zur näheren Charakterisierung durch Ammoniak in Methyl-urethan übergeführt wurde. Der entsprechende Chlorquecksilber-ameisensäureäthylester ergab in 70% Ausbeute Äthyl-urethan.

2. Die Reduktion des Acetatquecksilber-ameisensäureesters mit aktiviertem Aluminium ergab in glatt verlaufender Reaktion den Ameisensäureester selbst, der in 80% Ausbeute analyserein erhalten werden konnte.

3. Die Verseifung des Acetatquecksilber-ameisensäureesters vollzieht sich leicht mit Normalalkali bei gewöhnlicher Temperatur, doch ist das dabei intermediär gebildete Natriumsalz der Oxyquecksilber-ameisensäure nicht beständig, sondern zerfällt unter Abspaltung metallischen Quecksilbers im Sinne der folgenden Gleichung:



Nach dem Ansäuern erhält man in der Tat nicht mehr Kohlenoxyd, sondern Kohlendioxyd.

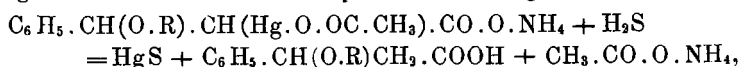
Ich halte diesen dreifachen Beweis der Konstitution für bindend genug und glaube nicht, daß eine additionelle Verbindung im Sinne Manchots auch nur eine der drei Reaktion zu geben imstande wäre, welche wir zum Beweis der valenzmäßigen Bindung des Metalles durchgeführt haben.

Was die entsprechenden Anlagerungsverbindungen an Äthylen betrifft, welche in alkoholischer Lösung zur Bildung des Acetatquecksilber-äthyläthers²⁾ geführt haben, dessen komplexe Konstitution Manchot ebenfalls bezweifelt, so möchte ich K. A. Hofmann das Wort zur Erwiderung lassen, welcher auf diesem Gebiet ältere Rechte³⁾ besitzt. Am Beispiel des Zimtsäure-esters⁴⁾ habe ich in Gemeinschaft mit Schrauth gezeigt, daß die doppelte Bindung leicht die Acetatquecksilber- und Oxalkylgruppe zu addieren vermag, und daß man aus den so erhaltenen β -Oxalkylverbindungen die in α -Stellung gebundene Quecksilbergruppe mit Schwefelwasserstoff leicht abspalten kann. So haben wir aus den entsprechenden komplexen Quecksilber-

¹⁾ B. 46, 2870—2875 [1913]. ²⁾ B. 46, 2868 [1913].

³⁾ B. 33, 1341, 2692 [1900]. ⁴⁾ B. 43, 695 ff. [1910]; 44, 1048 [1911].

verbindungen die β -Alkyläther der β -Phenylhydracrylsäure¹⁾ in guter Ausbeute erhalten entsprechend der folgenden Gleichung:



doch geht diese Reaktion nur im ammoniakalischen Milieu, während in saurer, selbst in essigsaurer Lösung Zimtsäure resultiert, indem alsdann auch das Oxalkyl wieder abgespalten wird.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen stehen im besten Einklang mit den schönen Untersuchungen Biilmanns²⁾ auf dem gleichen Gebiete, so wie mit seiner Überführung der Maleinsäure in die racemische Äpfelsäure und der Crotonsäure in die β -Oxy-*n*-buttersäure aus den entsprechenden komplexen Quecksilberverbindungen, welche er durch Anlagerung des Quecksilbersalzrestes und der Hydroxylgruppe an die doppelte Bindung erhalten hatte.

Daß diese durch Addition entstandenen Quecksilberverbindungen gegen Säuren, speziell gegen Halogenwasserstoffsäuren, nicht beständig sind, bietet nach meiner Auffassung keinen Anlaß, an ihrer komplexen Natur zu zweifeln³⁾. Um aber alle Bedenken gegen die valenzmäßige Bindung des Metalles in ihnen auszuschließen, werde ich demnächst Versuche mitteilen, bei welchen durch die gleiche Anlagerung des Quecksilbersalzrestes und der Oxalkylgruppe an die doppelte Bindung asymmetrische Kohlenstoffatome entstanden sind.

248. R. Pschorr und J. K. Pfaff: Beitrag zur Kenntnis des Montanwachses mitteldeutscher Schwelkohle.

[Aus dem Org. Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin-Charlottenburg.]

(Eingegangen am 2 September 1920.)

Montanwachs, aus bituminöser Braunkohle durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Pyridin oder dergl. gewonnen, besteht nach den bisherigen Untersuchungen⁴⁾ aus aliphatischen Estern einer hochmolekularen Fettsäure, der »Montansäure«, aus freier Montansäure, sowie Harzen und Huminsäuren.

Während die Molekulargröße der Montansäure mit großer Wahrscheinlichkeit zu $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{O}_2$ bestimmt ist, ließen die bisherigen Arbeiten nur Schätzungen über die Molekulargröße der Alkohole zu. Krämer

¹⁾ B. 44, 1432 [1911]. ²⁾ B. 43, 577 [1910].

³⁾ Manchot, A. 420, 170 [1920].

⁴⁾ Literatur-Zusammenstellung Ch. Ztg. 1917, 131.