

375. Georg Sachs und Robert Eberhartinger: Über Quecksilber-Derivate des Pyridins.

[Aus d. II. Chem. Institut d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 13. August 1923.)

Die direkte Einführung von Quecksilber in das Benzol ist von O. Dimroth¹⁾ beschrieben worden. Er erhitzte Benzol mit Quecksilberacetat auf 115–120° unter Druck und gewann dadurch Verbindungen, in denen ein oder mehrere Wasserstoffatome des Benzolrings durch die Gruppe —Hg.O.CO.CH₃ ersetzt waren. Es war dies ein spezieller Fall der allgemein durchführbaren Mercurierung von Benzol-Derivaten, zu deren Aufklärung ja der Forscher selbst wesentlich beigetragen hat. Aber während unsere Kenntnis derartiger Verbindungen bis heute an Umfang fortwährend zunimmt, ist über die Mercurierbarkeit des nächsten heterocyclischen Verwandten, des Pyridins, überhaupt noch nichts bekannt. Zwar ist eine ganze Reihe von Doppelverbindungen des Pyridins mit Quecksilbersalzen beschrieben worden, aber bei diesen spielt das Pyridin bloß die Rolle eines substituierten Ammoniaks, der Ring-Stickstoff vermittelt die Addition an die Quecksilbersalze. So hat L. Pesci²⁾ in seinen umfangreichen Mercurierungsversuchen beim Pyridin nur Körper beschrieben, die zu den Doppelsalzen gezählt werden müssen, und Fr. O. Whitmore³⁾ weiß in seiner Monographie über organische Quecksilberverbindungen ebenfalls nur von Additionsprodukten zu berichten.

Und doch bietet die Einführung von Quecksilber in das Pyridin in gleicher Weise ein theoretisches wie praktisches Interesse: Für die Theorie der Substitutionsvorgänge ist die Kenntnis der Stellung, die das Quecksilber einnimmt, von Wichtigkeit, denn in die Benzol-Derivate tritt das Quecksilber völlig abweichend von allen übrigen Substituenten nur in *o*- und *p*-Stellung ein⁴⁾ und liefert somit einen Fall, in dem der Eintrittsort von der Natur des eintretenden Substituenten abhängig ist, andererseits setzt das Pyridin der Einführung der meisten Substituenten einen derartigen Widerstand entgegen, daß eine jede neu erschlossene Möglichkeit präparativen Wert erlangen könnte.

Die Mercurierung des Pyridins geht recht glatt von statten. Sie verläuft ungefähr unter den gleichen Bedingungen wie beim Benzol, nur bei etwas höherer Temperatur. Es entstehen nebeneinander ein einfach und doppelt mercuriertes Produkt, deren Trennung ohne Schwierigkeit erzielt werden kann. Wird das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, so läßt sich aus dieser Lösung das zweifach mercurierte Pyridin als Chlorid

¹⁾ B. 31, 2154 [1898], 32, 760 [1899]; C. 1901, I 450.

²⁾ G. 25, II 423 [1895], 28, II 470 [1898]; Z. a. Ch. 15, 228 [1897].

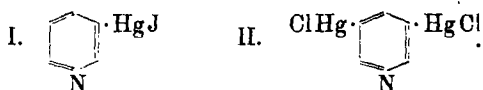
³⁾ Organic compounds of Mercury, New York 1921, S. 342, 375.

⁴⁾ Mit Sicherheit ist bis jetzt die *m*-Verbindung nur bei einem Halogen-benzol erhalten worden. M. E. Hanke, Am. Soc. 53, 1321 [1923].

fällen und aus dem Filtrat davon der einfach mercurierte Körper in Form des Jodids abscheiden. In beiden Verbindungen sitzt das Quecksilber im Kern an Stelle von Wasserstoff und zeigt nicht mehr die Reaktionen des Mercuri-Ions.

Es wurde auch versucht, das Acetat als solches gleich aus dem Reaktionsgemisch zu gewinnen. Zwar wurden durch Fällungsmittel, wie Alkohol und Äther, amorphe Fällungen erhalten, diese zersetzten sich aber jedesmal beim Trocknen unter Dunkel-färbung.

Der Stellungsnachweis wurde in der althergebrachten Weise durch Austausch des Quecksilbers gegen Brom vorgenommen. Dabei entstand das β -Brom- und das β, β' -Dibrom-pyridin, wobei das flüssige β -Brom-pyridin in Form der neu dargestellten Quecksilberchlorid-Doppel-verbindung $C_5H_4BrN, HgCl_2$ identifiziert wurde. Daraus leiten sich für die beiden isolierten Quecksilberverbindungen folgende Konstitutionsformeln ab⁵⁾:



Der direkte Eintritt von Substituenten wie Brom⁶⁾, der Nitro-⁷⁾ und der Sulfogruppe⁸⁾ in das Pyridin erfolgt ebenfalls stets in β -Stellung zum Ring-Stickstoff. Diese Stelle ist demnach der bevorzugte Angriffspunkt bei reinen Substitutionen im Pyridin-Kern und von der Natur der eintretenden Reste weitgehend unabhängig.

Beschreibung der Versuche.

Mercurierung des Pyridins: Pyridin-Quecksilberjodid (I),
Pyridin-Bis-Quecksilber-chlorid (II).

Die Mercurierung des Pyridins wurde durch Erhitzen einer Lösung von Quecksilberacetat in Pyridin im Einschlußrohr bewirkt. Dabei ist die Einhaltung einer bestimmten Temperatur von Wichtigkeit. Wird zu wenig hoch erhitzt, so gibt die Lösung nachher immer noch die Reaktionen des Mercurio-Ions, bei Überschreiten einer gewissen Temperatur und Reaktionsdauer scheidet sich neben metallischem Quecksilber eine braune Masse aus, die in keinem Mittel löslich ist und nicht weiter aufgearbeitet werden konnte. Schließlich wurde die Temperatur von 175—180° bei einer Versuchszeit von 2½ Stdn. für die günstigste befunden und 40 g Quecksilberacetat, in 80 g Pyridin gelöst, wurden in 4 Einschlußröhren aufgearbeitet. Der bräunliche Bombeninhalt wurde filtriert, mit 5—6 Vol.-Tln. Wasser verdünnt und mit Kochsalzlösung gefällt. Der Niederschlag bildete, etwas über 100° getrocknet, 20.6 g eines schwach bräunlichen, amorphen, geruchlosen Pulvers, das sich bei 220° unter Abscheidung von metallischem Quecksilber und Verkohlungen zu zersetzen begann. Es war in allen Lösungsmitteln, auch in Pyridin, unlöslich und zeigte in der Kälte mit Lauge, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium keine Veränderung. Es mußte als Rohprodukt analysiert werden.

⁵⁾ Da die Ausbeute an den Brom-pyridinen nicht quantitativ war, ist die Beimengung von Isomeren, wenn auch unwahrscheinlich, so doch nicht ganz ausgeschlossen.

⁶⁾ H. Weidel und Fr. Blau, M. 6, 664 [1885]; G. Pfeiffer, B. 20, 1343 [1887].

⁷⁾ Fr. Friedl, B. 45, 428 [1912].

⁸⁾ O. Fischer, B. 15, 62 [1882], 17, 764 [1884].

0.1515 g, 0.2372 g Subst.: 0.1293 g, 0.2021 g HgS (nach Sand und Hofmann⁹⁾). — 17.221 mg, 12.087 mg Subst.: 0.412 ccm, 0.273 mm N (15°, 738 mm; 15°, 739 mm).

$C_5H_8NCl_2Hg_2$. Ber. Hg 73.06, N 2.55. Gef. Hg 73.58, 73.46, N 2.70, 2.56.

Das Filtrat der Kochsalzfällung gab mit Natriumjodid-Lösung eine gelbliche, ölig-schmierige Ausscheidung, die auf Zusatz von Essigsäure fest wurde. Nach längerem Stehen abgesaugt und im Vakuum getrocknet, bildete sie ein gelbes, amorphes Pulver vom Schmp. 68–69°. Sie ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, in Pyridin hingegen so zerfließlich, daß sie daraus auch durch die anderen, die Substanz selbst nicht lösenden Mittel nicht wieder gefällt werden konnte, so daß auf eine weitere Reinigung verzichtet werden mußte.

0.2558 g Subst.: 0.1439 g HgS, 0.1502 g AgJ¹⁰⁾. — 7.862 mg, 7.367 mg Subst.: 0.232 ccm, 0.218 ccm N (19°, 743 mm; 19°, 740 mm).

C_5H_4NJHg . Ber. Hg 49.46, J 31.29, N 3.45. Gef. Hg 48.50, J 31.74, N 3.30, 3.31.

Das Jodid ist die einzige Form, in der bis jetzt der einfach mercurierte Körper isoliert werden konnte. Wurde der Teil des Pyridins, der nicht in Reaktion gegangen und daher in dem Filtrat der Kochsalzlösung noch immer vorhanden war, durch längeres Durchblasen von Wasserdampf entfernt, so blieb die chlorid- und acetat-haltige Lösung klar und gab auch mit Salzen verschiedener anderer Säuren, wie mit Sulfaten, Cyaniden, Chromaten und mit Pikrinsäure keine Fällung, mit Lauge oder Ammoniak nur einen geringfügigen amorphen Niederschlag.

β -Brom-pyridin-Quecksilberchlorid, $C_5H_4BrN, HgCl_2$.

Das Pyridin-Quecksilberjodid (I) wurde mit etwas mehr als der erforderlichen Menge einer Brom-Bromnatrium-Lösung versetzt. Es verwandelte sich in ein dunkelbraunes Öl, das in kurzem, vielleicht durch Anlagerung des abgespaltenen Quecksilbersalzes an das entstandene Brom-pyridin, erstarrte. Auf Zusatz von Lauge entstand Quecksilberoxyd neben etwas Quecksilberjodid und einem schweren rötlichen Öl, das bei der Wasserdampf-Destillation farblos überging. Es wurde mit Äther aufgenommen, um in die Quecksilberchlorid-Additionsverbindung übergeführt zu werden.

Zu diesem Zwecke war es nötig, zunächst die Einwirkung von Quecksilberchlorid auf ein β -Brom-pyridin zu untersuchen, welches auf dem gewöhnlichen Wege¹¹⁾ dargestellt worden war. Beim Vermischen der ätherischen Lösungen beider Komponenten schieden sich sofort weiße, mikroskopische Nadeln aus, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 196–196.5° schmolzen.

3.173 mg, 8.532 mg Subst.: 0.107 ccm, 0.247 ccm N (27°, 748 mm; 28°, 749 mm).

$C_5H_4NCl_2BrHg$. Ber. N 3.26. Gef. N 3.71, 3.17.

Eine Fällung von ganz gleichem Aussehen wurde aus der Äther-Lösung des fraglichen Brom-Zersetzungsproduktes auf Zusatz einer ätherischen Sublimat-Lösung erhalten. Aus Alkohol umkrystallisiert, zeigt die Verbindung den Schmp. von 196.5° und wurde durch Misch-Schmelzpunkt und Analyse identifiziert. Die Ausbeute betrug 80% der theoretischen.

8.952 mg Subst.: 0.261 ccm N (27°, 743 mm).

$C_5H_4NCl_2BrHg$. Ber. N 3.26. Gef. N 3.18.

β, β' -Dibrom-pyridin.

Das Pyridin-Bis-quecksilberchlorid gibt mit einem kleinen Überschuß von Brom-Bromnatrium-Lösung bei schwachem Erwärmen eine dunkelrote,

⁹⁾ B. 33, 2697 [1901].

¹⁰⁾ s. de Koninck-Meineke, Lehrb. der qual. u. quant. Analyse, Berlin 1904. II, S. 338. Gleichzeitig wurde das als Sulfid entfernte Quecksilber nach der Extraktion mit Schwefelkohlenstoff zur Wägung gebracht. ¹¹⁾ Fr. Blau, M. 10, 373 [1889].

halbfeste Masse. Durch Alkali-Zusatz wurde sie dunkelbraun und enthielt jetzt scheinbar Quecksilberoxyd und harzige Produkte. Aus diesem Gemisch konnten mit Wasserdampf weiße Krystallnadeln übergetrieben werden, die mit Äther aufgenommen wurden. Der Äther hinterließ beim freiwilligen Verdunsten Krystallnadeln vom Schmp. 109° in einer Gewichtsmenge von 60% d. Th., wobei die Ausbeute wohl durch die Bildung der harzigen Nebenprodukte beeinträchtigt worden war. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 110° und gab mit β, β' -Dibrom-pyridin¹²⁾ keine Depression.

0.1984 g Sbst.: 0.3143 g Ag Br.

$C_5H_3NBr_2$. Ber. Br 67.48. Gef. Br 67.42.

376. J. S. Jaitzchnikow: Hydrolyse von Glycyl-glycin durch Salzsäure.

(Eingegangen am 6. August 1923.)

Die Hydrolyse der Dipeptide durch Säuren ist schon von E. Fischer ausgeführt worden, und zwar die Glycyl-*d*-alanin- und die *d*-Alanyl-*d*-alanin-Hydrolyse¹⁾; jedoch hat er die Ergebnisse nicht auf Grund chemisch-kinetischer Formeln berechnet und auch nicht festgestellt, ob die Reaktionen monomolekular verlaufen.

Führt man diese Berechnungen aus, so ergibt sich das Folgende:

Glycyl-*d*-alanin:

Erwärmung in Stunden (t)	Drehung ($^{\circ}$)	Hydrolyse in %	$K = \frac{1}{t} \lg_{10} \frac{a}{a-x}$
0	- 4.28	0	
3	- 0.75	72.0	0.18428
5	+ 0.04	88.2	0.18562
7	+ 0.48	97.1	0.21966
9	+ 0.54	98.4	0.19954
11	+ 0.64	100.0	
21	+ 0.65	100.0	

theoret. + 0.62 $^{\circ}$; a = 100.0

d-Alanyl-*d*-alanin:

Erwärmung in Stunden (t)	Hydrolyse in %	$K = \frac{1}{t} \lg_{10} \frac{a}{a-x}$
5	73.0	0.11373
7.5	87.0	0.11814
10	94.0	0.122185

a = 100.0

Die Reaktionen sind mithin nahezu monomolekular.

Euler²⁾ unterwarf das Glycyl-glycin einer fermentativen Hydrolyse; die Reaktion ergab sich als monomolekular, die Geschwindigkeitskonstante blieb fast bis zur Mitte der Reaktion konstant, sank jedoch später infolge Fermentzerlegung. Eine Hydrolyse des Dipeptids durch Säuren ist mit Salzsäure bis jetzt noch nicht vorgenommen worden. Das zu meinen

¹²⁾ Fr. Blau, l. c.

¹⁾ B. 39, 466 [1906]. 40, 497 [1907].

²⁾ H. 51, 213.