

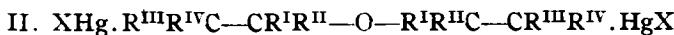
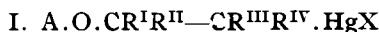
strukturchemische Frage, die von der Viscositätslehre an der Cellulose behandelt werden kann¹⁾). Für die Kettenlänge liegen 3 Angaben vor. Die erste ist die Endgruppen-Bestimmung¹²⁾, die nach W. N. Haworth (1932) eine untere Grenze von 200 Glucose-Einheiten für die mittlere Kettenlänge ergeben hat. Die zweite Angabe stammt aus der Röntgen-Analyse; die von ihr angegebene Länge des geordneten Teils (Krystallits) der Bündel von Ketten-Molekülen ist auch als untere Grenze für die durchschnittliche Länge der Moleküle selbst zu bewerten. Gefunden wurden gegen 100 Einheiten. Wenn, wie wahrscheinlich, die geordneten Bündel an den Enden aufgezaut sind (overlapping, G. Ritter), ist die wahre durchschnittliche Kettenlänge größer. H. Staudinger gibt auf Grund viscosimetrischer Messungen die Größenordnung 1000 für den Polymerisationsgrad der Cellulose an. Die Aussagen bewegen sich also zwischen einigen 100 Einheiten und 1000 Einheiten. Vom strukturchemischen Standpunkte ist dieser Unterschied nicht allzu groß, denn ein Kettenmolekül von 200 Gliedern und 199 Bindungen braucht sich nur einmal mit sich selbst zu verbinden, um den Polymerisationsgrad 400 zu erreichen; eine weitere Bindung (400 + 400) führt bereits an die Größenordnung 1000 hin.

Die Redaktion schließt damit die theoretische und polemische Behandlung dieser Frage.

297. A. N. Nesmejanow und R. Ch. Freidlina: Aus dem Gebiet der organischen Quecksilber-Verbindungen, XIII. Mitteil.¹⁾: Darstellung eines neuen Typus von asymmetrischen quecksilber-organischen Verbindungen als Strukturbeweis von Alkanol- und β -Alkoxy-alkyl-mercurisalzen.

[Aus d. Laborat. für Organometallverbindungen d. Akademie d. Wissenschaften d. U. d. S. S. R., Organ.-chem. Institut, Zelinsky-Abteilung.]
(Eingegangen am 9. Mai 1936.)

Die von K. A. Hofmann und Sand entdeckten und in einer Reihe klassischer Untersuchungen studierten Verbindungen von Olefinen bzw. ihren Derivaten mit Mercurisalzen²⁾ zeigen bekanntlich eine doppelsinnige Reaktionsfähigkeit. Ein größerer Teil der Reaktionen bestätigt die Hofmannsche Struktur für 2 bekannte Reihen dieser Substanzen:



(A = H oder Alkyl³⁾, X = Anion, R = beliebiges Radikal oder H).

¹⁾ Die Aussage stützt sich auf die Beziehung zwischen Viscosität und anderweitig ermittelter Molekulgröße der Cellulose und ihrer Abbauprodukte und schließt auf Grund von Extrapolationen die Forderung nach ungestörter eindimensionaler Ausbildung des gesamten Ketten-Moleküls in sich ein.

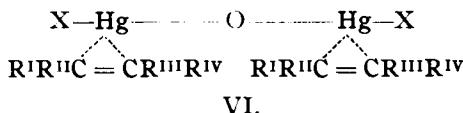
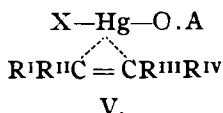
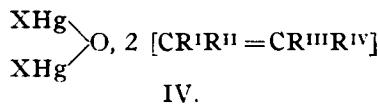
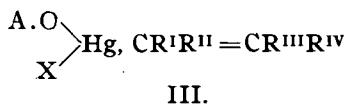
²⁾ „Unter 30 Glucose-Resten noch nicht einer, wahrscheinlich überhaupt keiner endständig“ und „Wir können uns z. B. vorstellen, daß zunächst viele hundert Glucose-Reste — valenzchemisch miteinander verbunden sind“; mit E. Braun, A. 460, 289, 297 [1928].

³⁾ IX. Mitteil.: B. 67, 971 [1934]; X.: Wissenschaftl. Ber. d. Moskauer Staats-Univ. 8, 291 [1934]; XI.: B. 68, 565 [1935]; XII.: Journ. allgem. Chem. 5, 1268 [1935] (russ.).

⁴⁾ Hofmann u. Sand, B. 33, 1340, 1353, 2692 [1900]; Sand, B. 34, 1385, 2906 [1901]; 35, 3170 [1902]; 36, 3704 [1903].

⁵⁾ Schrauth, Schoeller u. Struensee, B. 43, 695 [1910]; 44, 1048 [1911]; Schoeller u. Schrauth, B. 46, 2864 [1913].

Dazu gehören 1) die Überführung mittels J_2 in Jodhydrin (I) oder β, β' -Dijodäther (II), 2) die Acylierung von OH (I., A = H), 3) die Oxydation zu Halogenmercuri-essigsäure (I., A = H, R = H, X = Hal.), 4) die Reduktion zu Alkohol (I., R, A = H). Gegen die Hofmannsche Formulierung spricht aber die auffallende Leichtigkeit der Abspaltung von Ausgangs-Olefin bei der Einwirkung von Halogenwasserstoff-säuren sowie von vielen Hg^{++} -bindenden Anionen (CN^- , CNS^- , $S_2O_3^{2-}$ usw.). Danach könnte man diese Verbindungen eher als Analoga der zahlreichen molekularen Anlagerungsverbindungen von Olefinen an Metallsalze betrachten:



Sand⁴⁾ vermutete eine Tautomerie zwischen den beiden Formen I = V und II = VI. Manchot⁵⁾ versuchte alle Reaktionen vom Gesichtspunkte der Molekularstruktur III und IV zu erklären und schrieb im Jahre 1919: „Nach dem Vorstehenden dürfte kein Zweifel mehr sein, daß die bisher als ‚Quecksilberäthanolsalze‘ und ‚Äthyläther-quecksilbersalze‘ aufgefaßten Verbindungen als Anlagerungsverbindungen des Äthylens an Quecksilberoxyhalogenide von der Konstitution III bzw. IV aufzufassen sind.“ Nicht lange danach haben aber Adams, Roman und Sperry⁶⁾ gezeigt, daß *o*-Allylphenole mit Mercurialzen Produkte liefern, die ein H_2O weniger als I enthalten, wie Alkyl-mercurihalogenide gegen 15-proz. HCl stabil sind und bei der Umsetzung mit Natriumamalgam in Verbindungen von der Grundform $R.Hg.R$ übergehen. Da diese Substanzen durch Jod in 1-Jodmethyl-1.2-dihydro-benzofurane übergeführt werden, sollen sie die Struktur von 1-Halogen-mercurimethyl-1.2-dihydro-benzofuranen besitzen. Bei Einwirkung von Hg^{++} -bindenden Reagenzien entsteht aber wieder *o*-Allyl-phenol⁷⁾, ein Vorgang,

der besser mit Hilfe der molekularen Formel $CH_2 = CH.CH_2.C_6H_4.O.HgX$ erklärt werden kann. Der interessante Versuch von Marvel und Sandborn⁸⁾, der die Frage zugunsten „Hauptvalenzstruktur“ unter Verwendung von Zimtsäure-*l*-mentylester stereochemisch entscheiden sollte, lieferte auch kein bestimmtes Ergebnis. Wie P. Pfeiffer⁹⁾ gezeigt hat, kann man die von Marvel und Sandborn festgestellte Bildung von 2 Diastereomeren



noch besser bei Annahme der Molekularformel $C_6H_5.CH.C^*H \cdots Hg(OCH_3)X$ mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom erklären.

⁴⁾ A. 329, 135 [1903].

⁵⁾ A. 420, 170 [1920].

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 44, 1781 [1922].

⁷⁾ Adams u. Lindley, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 1842 [1923].

⁸⁾ Sandborn u. Marvel, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 1409 [1926]; Griffith u. Marvel, ebenda 53, 789 [1931].

⁹⁾ Naturwiss. 14, 1100 [1926].

Aus all dem ersieht man, daß schon bis jetzt die stärksten Beweisgründe für die Hauptvalenzformel in den Arbeiten von K. A. Hofmann und Sand vorliegen. Bei unseren Versuchen, die zur Entscheidung der Frage beitragen sollten, bedienten wir uns der neuen Arylierungsverfahren, die wir mit K. A. Kozeschkow vor kurzem veröffentlicht haben¹⁰⁾. Wir haben gefunden, daß anorganische Quecksilber-Verbindungen mit Hilfe von Arylzinnober, Verbindungen von der Grundform R.Hg.X, dagegen in asymmetrische Verbindungen R.Hg.Ar überführt werden. Das Hofmannsche Äthanol-mercurihalogenid sollte also nach der Gleichung: $2\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HgX} + \text{Ar}_2\text{SnX}_2 + 4\text{NaOH} = 2\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{Ar} + \text{H}_2\text{SnO}_3 + 4\text{NaX} + \text{H}_2\text{O}$ β -Arylquecksilber-äthanol liefern, bei molekulärer Struktur müßte es im Sinne folgender Gleichung reagieren: $\text{CH}_2 : \text{CH}_2 \cdot \text{HgX} \cdot \text{OH} + \text{Ar}_2\text{SnX}_2 + 3\text{NaOH} = \text{Ar}_2\text{Hg} \cdot \text{CH}_2 : \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{SnO}_3 + 3\text{NaX} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ar}_2\text{Hg} + \text{C}_2\text{H}_4$. In allen Fällen haben wir nur die erste Reaktionsrichtung beobachtet. Nebenbei fanden wir einen neuen Nachweis des alkoholischen Hydroxyls im Äthanol-mercuri-bromid mit Phenyl-isocyanat, wobei der Phenylcarbaminsäureester des Äthanol-mercuribromids entsteht.

Zur Darstellung der asymmetrischen Verbindungen von der neuen Grundform Ar.Hg.C.C.O.A (A = H oder Alkyl) sind wir außer vom Äthanol-mercuribromid und 1-Chlormercurimethyl-dihydro-benzofuran auch von noch nicht beschriebenem¹¹⁾ o-Acetmercuri-cyclohexanol und o-Acetmercuri-cyclohexanol-äthyläther ausgegangen. Alle von uns untersuchten Verbindungen sind verhältnismäßig stabil und können ohne Umlagerung in die symmetrischen Diaryl- bzw. Dialkyl-Derivate im Sinne der Gleichung $2\text{Ar} \cdot \text{Hg} \cdot \text{R} \cdot \text{OH} = \text{Ar}_2\text{Hg} + \text{Hg}(\text{R} \cdot \text{OH})_2$ mehrmals umgelöst werden. Beim Schmelzen und bei der Einwirkung von HCl, CN', CNS' usw. zerfallen sie wie die gewöhnlichen Olefin-Quecksilber-Verbindungen unter quantitativer Abspaltung des ungesättigten Liganden. Die Verbindungen sind z. Tl. Flüssigkeiten, wie die Alkoxy-Derivate, die schwer rein zu erhalten sind; wir verzichten daher auf die Beschreibung der von uns dargestellten flüssigen Verbindungen: HO.CH₂.CH₂.Hg.C₆H₅, CH₃.O.CH₂.CH₂.Hg.C₆H₅, CH₃.O.CH₂.CH₂.Hg.C₆H₄.CH₃(p) und C₆H₅.C(O.C₂H₅).C(Hg.C₆H₅).CO₂.CH₃.

Wir glauben, in dieser Arbeit neue gewichtige Argumente zugunsten der Auffassung von K. A. Hofmann über die Struktur der Olefin-Mercurisalz-Verbindungen beigebracht zu haben.

Beschreibung der Versuche.

β -Oxyäthyl-p-tolyl-quecksilber.

Die heiße Lösung von 3.02 g (0.007 Mol) Di-p-tolyl-dichlorstannan in 10 ccm Alkohol wurde in eine siedende Lösung von 3.25 g (0.01 Mol) Äthanol-mercuribromid in einem Gemisch von 70 ccm Alkohol und 5 ccm 20-proz. wäßr. Kalilauge eingetragen und 3 Min. auf dem Wasserbade gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit 150 ccm kaltem Wasser

¹⁰⁾ Nesmejanow u. Kozeschkow, B. **67**, 317 [1934]; Freidlina, Nesmejanow u. Kozeschkow, B. **68**, 565 [1935].

¹¹⁾ vergl. Wright, Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 1993 [1935].

verdünnt und mit Äther extrahiert. Der Ätherauszug wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter verminderter Druck abgedunstet. Ausbeute 1.85 g (55 % d. Th.). β -Oxyäthyl-*p*-tolyl-quecksilber schmolz nach 2-maligem Umlösen aus Petroläther konstant bei 52.5 bis 53.5°. Es stellt farblose Krystalle dar.

0.1451 g Sbst.: 0.1713 g CO₂, 0.0413 g H₂O. — 0.2012 g Sbst.: 0.1401 g HgS.
HO.C₂H₄.Hg.C₆H₅. Ber. C 32.07, H 3.23, Hg 59.58. Gef. C 32.20, H 3.31, Hg 60.03.

15-proz. Salzsäure zersetzt die Verbindung quantitativ unter Bildung von Äthylen:

0.1896 g Sbst.: 13.0 ccm C₂H₄ (20°, 752 mm). — Ber. C₂H₄ 8.32. Gef. C₂H₄ 7.97.

Äthylen wurde dabei mit Hilfe eines CO₂-Stroms ins Azotometer übergeführt. Der Rückstand stellte *p*-Tolyl-mercurichlorid vom Schmp. 233° dar (Otto 233°¹²)). Ausbeute quantitativ.

o-Oxy-acetmercuri-cyclohexan.

0.9 g (0.011 Mol) Cyclohexen und 3.5 g (0.011 Mol) Mercuriacetat in 15 ccm Wasser wurden zusammengegossen. Der in quantitativer Ausbeute gebildete Niederschlag wurde nach 5 Tgn. abgesaugt und aus Essigester umgelöst. Schmp. 112.5—113°.

0.1779 g Sbst.: 0.1156 g HgS.

CH₃.CO₂.Hg.C₆H₁₀.OH. Ber. Hg 55.93. Gef. Hg 56.02.

Phenyl-*o*-oxy-cyclohexyl-quecksilber.

Heiße Lösungen von 1.8 g (0.005 Mol) *o*-Oxy-acetmercuri-cyclohexan in 40 ccm Alkohol, 0.9 g (0.0025 Mol) Diphenyl-dichlorstannan in 10 ccm Alkohol und 5 ccm 25-proz. Natronlauge wurden vermischt und 3 Min. auf dem Wasserbade gekocht. Der mit Wasser ausgefällte Niederschlag (1.6 g = 85 % d. Th.) wurde 2-mal aus Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 101—102°.

0.1666 g Sbst.: 0.1032 g HgS.

HO.C₆H₁₀.Hg.C₆H₅. Ber. Hg 53.25. Gef. Hg 53.41.

0.2 g Phenyl-*o*-cyclohexyl-quecksilber wurden mit Alkohol befeuchtet und 2 ccm 15-proz. Salzsäure hinzugefügt. Die nach 30 Min. abgesaugte und gewaschene Substanz stellte reines Phenyl-mercurichlorid dar. Schmp. 251° (Dreher, Otto 251°¹³)). Ausbeute quantitativ.

o-Äthoxy-acetmercuri-cyclohexan.

1.2 g Cyclohexen in 30 ccm absolut. Alkohol wurden mit 4.6 g Mercuriacetat bis zur völligen Lösung geschüttelt. Nach 24 Stdn. wurden 0.3 g Na in 20 ccm Alkohol hinzugefügt und über Nacht stehen gelassen. Dann wurde der Alkohol vertrieben, der Rückstand mit Essigester ausgezogen und der Essigester-Rest aus Petroläther umgelöst. Die farblosen Krystalle schmelzen bei 76° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 79° klar wird.

0.1881 g Sbst.: 0.1140 g HgS.

C₂H₅.O.C₆H₁₀.Hg.O₂C.CH₃. Ber. Hg 51.87. Gef. Hg 52.25.

¹²) B. 18, 249 [1885].

¹³) A. 154, 112 [1870].

Phenyl-o-äthoxy-cyclohexyl-quecksilber.

Siedende Lösungen von 1.6 g (0.0041 Mol) o-Äthoxy-acetmercuri-cyclohexan in 30 ccm Alkohol, 0.9 g Diphenyl-dichlor-stannan in 10 ccm Alkohol und 5 ccm 25-proz. Natronlauge wurden vereinigt, mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Der Auszug wurde mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der flüssige Äther-Rest wurde 2-mal aus Petroläther umgelöst und das Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde im Vakuumexsiccator über Paraffin und CaCl_2 bei 30—40° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute 0.7 g (41% d. Th.).

0.2121 g Sbst.: 0.1218 g HgS .

$\text{C}_8\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Ber. Hg 49.56. Gef. Hg 49.52.

0.25 g lieferten bei der Einwirkung von 3 ccm 15-proz. Salzsäure 0.19 g (die theor. Menge) Phenyl-mercurichlorid.

1-Phenylmercurimethyl-1,2-dihydro-benzofuran.

Ein Gemisch heißer Lösungen von 2 g (0.0054 Mol) 1-Chlormercuri-methyl-dihydro-benzofuran in 30 ccm Alkohol, 2 g Diphenyl-dichlor-stannan (0.0029 Mol) in 10 ccm Alkohol und 6 ccm 25-proz. Natronlauge wurde zum Sieden erhitzt, mit der 3-fachen Menge kaltem Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Die aus dem ätherischen Auszug in üblicher Weise erhaltene Flüssigkeit erstarrte nach einigen Tagen krystallinisch. Ausbeute 2.4 g (100% d. Th.). Schmp. 60—61°, nach 2-maligem Umlösen aus Petroläther.

0.2080 g, 0.1676 g Sbst.: 0.1191, 0.0958 g HgS .

$\text{C}_8\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Ber. Hg 48.85. Gef. Hg 49.37, 49.28.

Geht bei der Einwirkung von kalter 15-proz. Salzsäure im Laufe einer halben Stde. quantitativ in Phenyl-mercurichlorid über; Schmp. 251°.

Äthanol-mercuribromid-phenylcarbaminsäure-ester.

Eine Lösung von 1.47 g (0.0046 Mol) Äthanol-mercuribromid und 0.54 g (0.0045 Mol) Phenyl-isocyanat in 20 ccm Benzol wurde $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Erkalten krystallisierten 1.4 g Substanz aus, weitere 0.4 g fielen nach Zusatz von Petroläther aus. Ausbeute 90% d. Th. Nach Umlösen aus Benzol schmilzt die Substanz unter Gasentwicklung bei 124—126°.

0.1869 g Sbst.: 0.0983 g HgS . — 0.1278 g Sbst.: 3.40 ccm N (18°, 737 mm).

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{HgBr}$. Ber. Hg 45.12, N 3.15. Gef. Hg 45.35, N 2.96.

Kalte 15-proz. Salzsäure entwickelt quantitativ Äthylen.

0.1749 g Sbst.: 10.5 ccm C_2H_4 (16°, 752 mm).

Ber. C_2H_4 6.3. Gef. C_2H_4 7.0.