

III. Einwirkung von Propargylacetal auf merkurierte Amine;

von

Fritz Reitzenstein und Gottlieb Bönitsch.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

Während der Einfluß von Amino-, Nitro-, Sulfo-, Hydroxyl-, Halogengruppen und von Kohlenwasserstoffradikalen auf organische Farbstoffe Anlaß zu eingehenden Studien in Wissenschaft und Technik gegeben hat, liegen über Metall enthaltende organische Farbstoffe verhältnismäßig wenig Untersuchungen vor.

Für die Darstellung metallorganischer gefärbter Verbindungen bieten sich uns zwei Möglichkeiten. Nach der einen können wir Farbstoffe mit Metallsalzen in Reaktion bringen und dadurch Substitution von Metallen bewirken.¹⁾

Die zweite Möglichkeit besteht darin, daß wir von metallorganischen Verbindungen ausgehen und diese durch Kondensation in Farbstoffe verwandeln. Letzteren Weg haben Reitzenstein und Stamm²⁾ eingeschlagen, indem sie p-Aminophenylquecksilberacetat (bzw. Chlorid) mit Dinitrophenylpyridinchlorid verkuppelten.

Dinitrophenylpyridinchlorid wirkt auch auf Atoxyl ein und führt zu einer arsenhaltigen Verbindung des Glutakonaldehyds. Und neuerdings spielt auch das Arsen in einer Reihe von Azo- und Polyazofarbstoffen aus p-Aminophenylarsinsäure eine Rolle.³⁾

Im Anschluß an vorangegangene Arbeiten stellten wir einige Versuche über die Einwirkung von Propargylacetal auf p-Aminophenylquecksilberacetat (bzw. Chlorid) an.

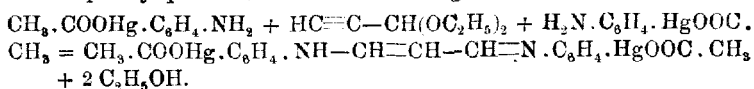
Entsprechend der von Claisen gefundenen Reaktion der

¹⁾ H. Pauly und V. Traumann, Verfahren zur Darstellung von Salzen merkuriertter Fluoresceine. D. R. P. 201903, Frdl. 9, 1071.

²⁾ Reitzenstein und Stamm, dies. Journ. 81, 154.

³⁾ D. R. P. 212018, Frdl. 9, 1051; D. R. P. 212304, Frdl. 9, 1052; D. R. P. 222063, Frdl. 9, 1034 usw.

Bildung des Dianilidins des β -Oxyacroleins aus salzsaurem Anilin und Propargylacetal konnte der Vorgang für das p-Aminophenylquecksilberacetat in folgender Weise verlaufen:



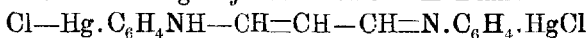
Da in diesen Verbindungen die Gruppe (HgOOC.CH_3 (bzw. HgCl) zweimal zur Wirkung auf die in der Trimethinkette enthaltenen oder mit ihr verbundenen Chromophore kommen, durfte man erwarten, daß Unterschiede zwischen diesen Verbindungen und den Dianilidinen des β -Oxyacroleins (als Grundkörper) deutlich hervortreten würden.

Leider lieferten die in salzsaurer alkoholischer, in essigsaurer wäßriger und in Dimethylanilinlösung ausgeführten Kondensationen nur negative Resultate.

Für das Produkt, das in salzsaurer alkoholischer Lösung durch Einwirkung von Propargylacetal entstand, ließ sich keine Konstitutionsformel aufstellen. Die aus essigsaurer wäßriger und Dimethylanilinlösung sich ausscheidenden Körper beweisen durch ihre schwach gelbliche Farbe, durch ihren Zersetzungspunkt und durch ihre Stickstoffanalyse, daß der vorigen Verbindung ähnliche oder gleiche Produkte vorliegen.

Auch der aus dem Dimrothschen p-Aminophenylquecksilberchlorid in benzolischer Lösung mit Propargylacetal erzeugte Niederschlag besaß nicht die erwartete Zusammensetzung.

Durch Aufschlammung des p-Aminophenylquecksilberchlorids in Wasser und Zugabe von Propargylacetal konnte zwar eine anscheinend einheitliche orangegelb gefärbte Verbindung erhalten werden; die Analyse dieser äußerst schwer löslichen Substanz ergab jedoch keine dem Dianilidin



entsprechende Zahlen. — Aus der Lösung von p-Aminophenylquecksilberchlorid in Äthoxyacroleinacetal ließ sich eine orangegelb gefärbte Verbindung isolieren, der mit größter Wahrscheinlichkeit die Formel

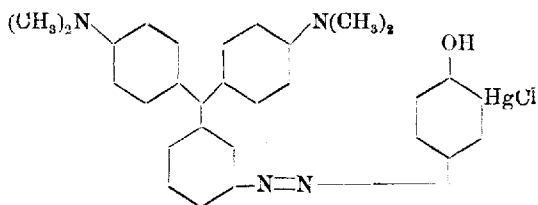


zukommt. Hier wirkt die Aminoverbindung also nur einseitig auf das Äthoxyacroleinacetal ein.

Zur Synthese interessanter metallorganischer Verbindungen konnte eventuell auch das von Claisen dargestellte Silbersalz des Propargylacetals, $\text{AgC}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, dienen. Die Farbe der Lösung des Silbersalzes in Anilin ist rotbraun und zeigt grünlige Fluoreszenz. Ein ähnliches Verhalten bemerkt man an einer Lösung des Additionsproduktes von einem Molekül Anilin mit einem Molekül Propargylaldehyd, zu der man ammoniakalische Silberlösung gefügt hat. Da sich diese Lösungen leicht durch Licht, mehr noch durch Erwärmen zersetzen, konnte die vielleicht entstehende Verbindung nicht isoliert werden.

Dimroth hat durch Diazotieren von Anilin und nachheriges Verkuppeln mit Orthooxyphenylquecksilberchlorid eine gelbe merkuriierte Diazoverbindung¹⁾ hergestellt. Da die gelben und auch roten Diazoverbindungen meist einseitige Absorption zeigen und daher weniger geeignet für spektroskopische Untersuchungen sind, machten wir den Versuch, in Triphenylmethanfarbstoffe²⁾, die meist ein charakteristisches, leichter zu messendes Absorptionsband besitzen, Quecksilber einzuführen.

Der von Dimroth eingeschlagene Weg war für uns bestimmend; wir diazotierten die Triphenylmethanleukobase, verkuppelten mit Orthooxyphenylquecksilberchlorid und oxydierten sodann. Der zunächst entstandenen Leukobase würde dann die Konstitution:



zukommen.

Für die Leukobase wurde bis jetzt kein passendes Reinigungsmittel gefunden, so daß von einer Analyse abgesehen werden mußte.

¹⁾ O. Dimroth, Habilitationsschrift, Tübingen 1900, S. 46 ff.

²⁾ Löst man Metaaminoleukomalachitgrün in Alkohol, so entsteht eine blaugrüne Lösung. Auf Zugabe von Merkuracetat wandelt sich die Farbe in ein reines Grün um. Die Reaktion wurde bisher nicht weiter untersucht.

Bei der Oxydation mit Chloranil in Eisessig oder Alkohol und Essigsäure tritt Zersetzung ein; es bildet sich die quecksilberfreie Verbindung. Im Wiederholungsfalle würde rationeller von der oxydierten Leukobase ausgegangen werden.

Der eine von uns hat früher in Gemeinschaft mit Stamm¹⁾ durch Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf p-Aminophenylquecksilberacetat in Acetonlösung (in der Kälte) eine rote Verbindung:



erhalten. Wir dehnten diese Reaktion auf das Orthoaminophenylquecksilberacetat aus, das leichter löslich ist als die Paraverbindung und die Hoffnung zuließ, daß das Dianilidin des Glutakonaldehyds dieses Orthoproduktes auf Grund besserer Löslichkeit zu spektroskopischen Vergleichen geeigneter sein würde. Die Reaktion verlief jedoch nicht im gleichen Sinne. Der Analyse nach entstand ein Produkt, das wahrscheinlich analog zusammengesetzt ist, wie das von Stamm aus Dinitrophenylpyridinchlorid und p-Aminophenylquecksilberacetat in Alkohollösung (in der Wärme) erhaltene.

Experimenteller Teil.

Darstellung des o- und p-Aminophenylquecksilberacetats.

Nach den Angaben von Piccinini und Ruspaggari wurden zu einer filtrierten Lösung von 31,8 g Merkuriacetat in 160 ccm Wasser 18,6 g frisch destilliertes Anilin gegeben. Dimroth gelang es, außer den von den erwähnten Forschern gefundenen, sich zunächst ausscheidenden Krystallen (F.P. 166°), die nach Analyse und Eigenschaften die Zusammensetzung eines p-Aminophenylquecksilberacetats hatten, noch einen zweiten Körper zu isolieren. Die Ausbeute dieser zweiten Verbindung, die bei ruhigem Stehenlassen nur wenig ausfiel, konnte etwas vermehrt werden dadurch, daß die Lösung mehrere Tage lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt wurde. Der Körper setzt sich dann meist als eine schaumartige Masse auf der

¹⁾ Reitzenstein und Stamm, dies. Journ. 81, 155.

Oberfläche der Flüssigkeit ab. Ausbeute gering (ca. 2 g). Daß das von Dimroth dargestellte o-Aminophenylquecksilberacetat¹⁾ vorlag, bestätigte außer dem F.P. 158°—160° folgende Analyse:

Ber. für $C_8H_6NO_2Hg$:		Gef.:
N	4,13	3,99 %
C	27,35	27,27 „
H	2,56	2,63 „

Kondensation von zwei Molekülen p-Aminophenylquecksilberacetat mit einem Molekül Propargylacetal.

1. Salzsäure alkoholische Lösung.

5 g p-Aminophenylquecksilberacetat, die in der Wärme in 450 ccm Alkohol gelöst waren, wurden mit 0,91 g Propargylacetal versetzt. Die sich sofort gelb färbende Lösung wurde ca. 6 Stunden lang im Sieden erhalten, bis das Verschwinden des Diacetalgeruches das Ende der Reaktion anzeigte. Zur erkalteten Flüssigkeit wurden 1,47 g Salzsäure (35,39prozent.) gegeben, worauf ein hellgelber, feinpulveriger Niederschlag entstand. Der feinpulverige Körper zersetzt sich bei 180° unter Schwarzfärbung.

Die Analyse der im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0,1410 g gaben bei 18° und 750 mm Druck 3 ccm N.

0,2532 g gaben 0,1819 g CO_2 und 0,0398 g H_2O .

0,2479 g gaben 0,1812 g HgS.

0,1417 g gaben 0,0710 g AgCl.

Gefunden:

N	2,42 %
C	16,26 „
H	1,45 „
Hg	63,0 „
Cl	12,5 „

Eine Konstitutionsformel für diese Verbindung vermögen wir noch nicht aufzustellen. Mit den für das zu erwartende Produkt berechneten Zahlen stimmt das Analysenresultat nicht überein.

2. Essigsaure wäßrige Lösung.

5 g p-Aminophenylquecksilberacetat wurden in möglichst

¹⁾ Bei der Darstellung eines Orthoproduktes waren uns nur die von Dimroth in seiner Habilitationsschrift gemachten Angaben bekannt.

78 Reitzenstein u. Bönitsch: Einw. v. Propargylacetal.

wenig Essigsäure gelöst und hierzu in der Kälte 0,91 g Propargylacetal gegeben. Es trat sofort Gelbfärbung der Flüssigkeit ein und nach einiger Zeit schied sich ein schwach gelb gefärbter Körper aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde die Lösung noch einen Tag lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die Ausbeute betrug 0,3 g. Die im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz beginnt sich bei 180° zu zersetzen.

0,1539 g gaben bei 18° und 750 mm Druck 3,5 ccm N.

Ber. für $\text{CH}_3\text{COOHg} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}(\text{CH})_3 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{HgOOC} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$
 $\cdot \text{COOH}$:

N 3,50 %.

Gef.: N 2,59 %.

Kondensation von zwei Molekülen p-Aminophenylquecksilberchlorid mit einem Mol. Propargylacetal.

1. Benzollösung.

In 500 ccm siedendem Benzol wurden 2 g p-Aminophenylquecksilberchlorid gelöst und nach Versetzen mit der berechneten Menge Propargylacetal noch ca. 2 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Auf Zusatz von salzsäurehaltigem Benzol schieden sich hellgelbe Flocken ab, die filtriert und mit Äther ausgewaschen ein hellgelbes, sehr leichtes Pulver lieferten.

0,1499 g gaben bei 20° und 748 mm Druck 4,5 ccm N.

0,1248 g gaben 0,0784 g CO₂ und 0,0169 g H₂O.

Ber. für

Gef.:

$\text{ClHg} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{NH}(\text{CH})_3 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{HgCl} \cdot \text{HCl}$:

N	3,85	3,38 %
C	24,76	17,13 „
H	1,97	1,50 „

2. Wäßrige Aufschlammung.

5 g p-Aminophenylquecksilberchlorid wurden in 200 ccm Wasser aufgeschlämmt und nach Zugabe von 0,78 g Salzsäure (spez. Gew. 1,19) mit 0,98 g Propargylacetal versetzt. Das Ganze, das nach dem Zufügen des Propargylacetals sofort eine gelbe Farbe angenommen hatte, wurde in einem Erlenmeyerkolben mit aufgesetztem Steigrohr unter häufigem Umschütteln einen Tag lang auf dem Wasserbade erwärmt. Der ganz einheitlich

aussehende orangegelbe Körper wurde filtriert, mit Äther gewaschen und im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrocknet. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist er nicht oder nur in Spuren löslich. Um ihn von etwa nicht in Reaktion getretenem p-Aminophenylquecksilberchlorid zu befreien, wurde er mit größeren Mengen heißen Benzols behandelt. Ausbeute 5 g. Der Körper sintert bei 210°, ein Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden.

Kondensation von p-Aminophenylquecksilberchlorid mit Äthoxyacroleinacetal.

2 g p-Aminophenylquecksilberchlorid wurden mit 10 g Äthoxyacroleinacetal auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Alkoholentwicklung nachließ. Die Flüssigkeit färbte sich rotbraun; das farblose, nicht vollständig gelöste p-Aminophenylquecksilberchlorid verwandelte sich in einen braunen, etwas schmierigen Niederschlag. Aus dem heißen Filtrat fiel beim Erkalten ein orangegefärbter Körper aus, der aus Äthoxyacroleinacetal umkrystallisierbar war. Die im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknete Substanz färbt sich bei 160° dunkel und schmilzt bei 190° (Ausbeute 0,25 g).

0,1042 g gaben 0,0326 g AgCl.

0,0906 g gaben 0,0449 g HgS.

Ber. für $C_{13}H_{13}NO_2 \cdot HgCl$:

Cl 7,80

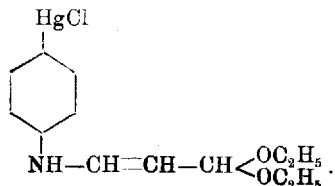
Hg 43,92

Gef.:

7,72 %

42,72 „

Dieser Analyse entsprechend konnte folgende Verbindung entstanden sein:



Darstellung des Tetramethyldiaminotriphenylmethanazophenols.

3,55 g Metaaminoleukomalachitgrün wurden in 30 ccm Wasser und 6 g Schwefelsäure (60° Bé) gelöst und mit Natriumnitritlösung diazotiert. Diese Diazolösung wurde allmäh-

lich unter beständigem Umrühren und unter Eiskühlung zu der berechneten Menge Phenol (gelöst in 33prozent. Natronlauge) gegeben. Der entstandene Niederschlag zeigt ein dunkelgelbes Aussehen. Nach dem Filtrieren, Pressen auf Ton und Trocknen resultierte ein dunkelgelbes Pulver. Aus dem Filtrate schied sich nach Zugabe von Essigsäure eine gelb gefärbte Verbindung aus, die sich jedoch nach kürzester Zeit beim Filtrieren zu grünen Flocken oxydierte.

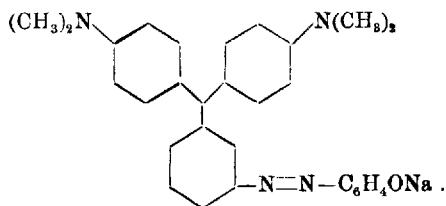
Die Ausbeute des aus der Natronlösung zunächst ausfallenden Körpers betrug etwa 1 g. Er ist in Äther, Aceton mit gelber, in Benzol, Chloroform und Alkohol mit rotbrauner und in Essigester mit grünlich-gelber Farbe löslich. Die aus der Alkohollösung beim Erkalten ausfallenden braunroten Flocken geben getrocknet ein orangegelb gefärbtes Pulver, das sich bei 120° zersetzt und bei 124° schmilzt.

0,1239 g gaben bei 22° und 748 mm Druck 13,1 cem N.

Ber. für $C_{20}H_{20}ONaNa_4$:
N 11,86

Gef.:
11,79 %.

Durch Oxydation mit Chloranil in essigsaurer alkoholischer Lösung entsteht ein grüner Farbstoff:



Absorptionsmaximum = 626,55 m μ .

Darstellung des Tetramethyldiaminotriphenylmethanazo-o-oxyphenylquecksilberchlorids.

7 g Metaaminoleukomalachitgrün wurden in 50 cem Wasser und 6 g Salzsäure (spez. Gew. 1,18) gelöst und diazotiert. Die diazotierte Lösung wurde in die Natronlösung von 2,43 g Orthooxyphenylquecksilberchlorid einfließen lassen bei Anwendung von Kältemischung. Es entstand ein dunkelgrüner Niederschlag, der beim Trocknen schwarzbraune Farbe annahm und etwas nach Phenol roch. Von einer Analyse dieses anscheinend

