

**395. Walther Schrauth und Hellmuth Bauerschmidt:
Über Quecksilberverbindungen der Pyrazolon-Reihe. Ein Bei-
trag zur Lösung des Substitutionsproblems.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 18. August 1914.)

Im Anschluß an die früheren, gemeinsam mit W. Schoeller und R. Struensee durchgeführten Untersuchungen des einen von uns¹⁾, in denen gezeigt werden konnte, daß ungesättigte Verbindungen der Olefin-Reihe bei der Behandlung mit Quecksilberacetat in alkoholischen Lösungsmitteln neben dem Quecksilberacetat-Rest auch die Oxalkylgruppe zu addieren vermögen, erschien es uns von Interesse, zu prüfen, wie sich bei analoger Behandlung die doppelte Bindung im cyclischen System verhalten würde.

Die Frage wurde an einer Reihe von Pyrazolon-Derivaten studiert, die ein besonderes Interesse boten, weil in ihnen neben der cyclischen Doppelbindung

1. der einer Mercurierung unter Umständen ebenfalls zugängliche, durch Substitution weiterhin variable Anilin-Rest und
2. der aus dem Acetessigester entstandene, saure, demnach also ebenfalls mercurierbare Ringbestandteil vorhanden ist.

Über die Mercurierung aromatischer Aminoderivate liegen bereits eine ganze Reihe von Untersuchungen vor²⁾, insonderheit konnten vor kurzem Schoeller und Hueter³⁾ am Beispiel des Anthranilsäureesters zeigen, daß die Quecksilber-Kernsubstitution derartiger Verbindungen über Zwischenprodukte führt, in denen das Quecksilber ein Aminowasserstoffatom ersetzt hat. Da nun in den Pyrazolon-Derivaten die beiden Aminowasserstoffatome des Anilins durch das cyclische System des Pyrazolon-Ringes beansprucht werden, so war es zweifelhaft, ob der Eintritt des Quecksilbers in den Anilin-Rest erfolgen würde. Trat jedoch eine Substitution ein, so mußten nach den bisherigen Erfahrungen die eingetretenen Quecksilbersalz-Reste so fest gebunden sein, daß sie mit kalter, verdünnter Salzsäure nicht abspaltbar sein durften.

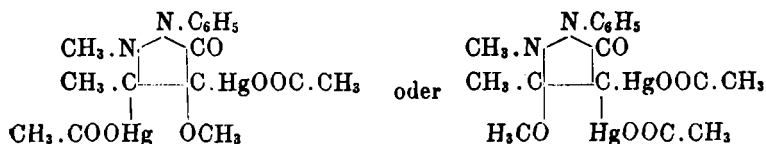
Anders jedoch mußte sich bei der gleichen Behandlung ein Quecksilbersalz-Rest verhalten, der als Substituent des Pyrazolon-Kernes in 4-Stellung auftreten würde. Durch eine benachbarte Carbonylgruppe wird nämlich, wie aus dem Verhalten der α -Oxyquecksilber-Fett-

¹⁾ B. 43, 695 [1910]; 44, 1048 [1911].

²⁾ B. 35, 2037 [1902]; Z. a. Ch. 17, 281 [1898].

³⁾ B. 47, 1930 [1914].

säuren¹⁾ und dem des mercurierten Acetessigesters²⁾ selbst bekannt ist, ein als Substituent auftretender Quecksilbersalz-Rest derart gelockert, daß er bei der Behandlung mit Salzsäure als Sublimat abgespalten wird. Trat also, von der Mercurierung des Anilin-Restes abgesehen, eine Substitution des Pyrazolon-Kernes in 4-Stellung und außerdem eine Anlagerung der oben genannten Gruppen an die doppelte Bindung des Ringes ein, so war es durch die Behandlung mit Salzsäure leicht zu entscheiden, ob die entstandene Verbindung die Formel:



besitzen würde. Im ersten Fall durfte nur ein, im zweiten Fall mußten beide Quecksilbersalz-Reste durch die Säure zu eliminieren sein.

Die Versuche, welche zunächst am 1-Phenyl-2.3-dimethyl-5-pyrazolon, 1-Phenyl-2-äthyl-3-methyl-5-pyrazolon, dem 1-*p*-Tolyl-2.3-dimethyl-5-pyrazolon, dem 1-*o*-Tolyl-2-äthyl-3-methyl-5-pyrazolon und dem 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon³⁾ durchgeführt wurden, haben ergeben, daß von sämtlichen Verbindungen bei der Behandlung mit alkoholisch gelöstem Quecksilberacetat schon bei gewöhnlicher Temperatur oder leichtem Erwärmen (bis zu 60°) neben einer Oxalkyl-Gruppe vier Quecksilbersalz-Reste aufgenommen werden, deren zwei als Substituenten des Benzolkernes auftreten, während die Gruppierung der übrigen der Formel I entspricht.

Eine auffallende Erscheinung trat nun aber in dem Falle zutage, wenn das der Carbonylgruppe benachbarte Wasserstoffatom der 4-Stellung durch Brom, die Methyl- oder Dimethylamino-Gruppe bereits substituiert war. Hier blieb selbst bei längerem Kochen der alkoholischen Lösungen jede Quecksilbersubstitution des gesamten Systems aus, und wir erklären diese beachtenswerte Tatsache im Anschluß an die schon oben zitierten Untersuchungen von Schoeller und Hueter dadurch, daß

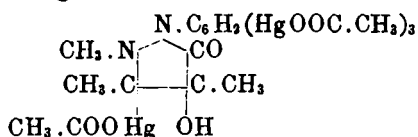
¹⁾ B. 41, 2090 [1908].

²⁾ R. Struenseo, Über quecksilber-substituierte Acetessigestere und ihre Verseifung. Dissertation, Berlin 1911.

³⁾ s. Nef, A. 266, 124. Diese Präparate wurden uns z. T. durch die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. zur Verfügung gestellt, denen wir für dies Entgegenkommen auch an dieser Stelle unsern besten Dank aussprechen.

wie dort der Stickstoff, so hier das in 4-Stellung befindliche Kohlenstoffatom infolge der nur geringen Haftmöglichkeit des Quecksilbers an dieser Stelle während des Mercurierungsprozesses als Reaktionsüberträger wirksam ist.

Durch eine Temperaturerhöhung auf 160°, d. h. durch ein Verschmelzen der beiden erstgenannten Verbindungen mit Quecksilberacetat, konnte eine Mercurierung allerdings erzwungen werden, nur trat, abgesehen von einer dreifachen Substitution des Benzolkerns an Stelle der Oxalkylgruppe an der doppelten Bindung des Systems alsdann erwartungsgemäß die Oxygruppe auf¹⁾. Die aus dem Trimethylpyrazolon erhaltene Verbindung besitzt demnach die Formel:



Eine Mercurierung des Dimethylaminoderivats war jedoch auch auf diesem Wege nicht möglich.

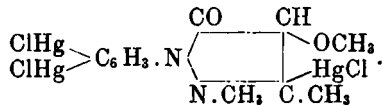
Fernerhin wurde festgestellt, daß auch ein im System an Kohlenstoff (in 3-Stellung) gebundener, unter gewöhnlichen Verhältnissen nur außerordentlich schwer mercurierbarer Phenylrest ohne weiteres durch Quecksilber substituierbar wird, wenn das in 4-Stellung befindliche Wasserstoffatom frei verfügbar bleibt, wodurch die oben genannte Anschauung über den hier stattfindenden Substitutionsvorgang eine weitere Stütze findet. Endlich wurde dann geprüft, wie sich solche Pyrazolon-Derivate dem genannten Mercurierungsprozeß gegenüber verhalten, in denen infolge ungenügender Substitution durch Enolisierung die Möglichkeit zur Bildung von zwei konjugierten Doppelbindungen gegeben ist. Der Versuch, der, verbunden mit dem vorgenannten, am Beispiel des 3-Phenyl-5-pyrazolons durchgeführt wurde, ergab, daß nunmehr eine Anlagerung der Oxalkylgruppe neben dem Quecksilbersalz-Rest nicht mehr eintritt, daß vielmehr neben der Substitution des Benzolkerns lediglich der Ersatz des in 4-Stellung befindlichen Wasserstoffatoms durch den Quecksilberacetat-Rest erfolgt. Da nun auch die Pyrazole (1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol) und ferner auch die Thiophen-, und Pyrrol-Derivate²⁾ bei der gleichen Behandlung lediglich eine Substitution von Kernwasserstoffen durch den Queck-

¹⁾ Vergl. Hofmann und Sand, B. 33, 1340, 1358, 2692 [1900]; Billmann, B. 33, 1641 [1900].

²⁾ Volhard, A. 267, 176 [1892]; Steinkopf und Bauermeister, A. 403, 50 [1914]; A. 105, 356 [1858].

lend löslich ist sie ebenso wie die mercurierten Arylaminderivate¹⁾ in wäßrigem Ammoniak und Aminbasen, wie Äthylendiamin u. a. Mit Ammoniumsulfid tritt Schwarzfärbung ein, da der in 4 befindliche Quecksilbersalz-Rest als einer Ketongruppe benachbart nur locker gebunden ist.

Auch beim Behandeln der Tetraacetatquecksilber-Verbindung mit Salzsäure wird dieses in 4-Stellung befindliche Quecksilberatom gegen Wasserstoff ausgetauscht, während in den drei verbleibenden Quecksilberacetat-Resten die Acetatgruppen durch Chlor ersetzt werden. Der so entstehende Körper besitzt daher die Formel:



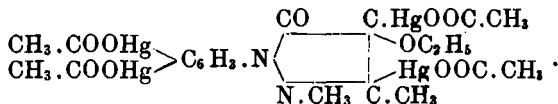
Zu seiner Darstellung wurden 2 g der oben beschriebenen Tetraacetatquecksilber-Verbindung staubfein gepulvert, in etwa 40 ccm $\frac{1}{4}$ -n. Salzsäure suspendiert und 12 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Das nunmehr entstandene Chlorid wurde abgesaugt, mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen und zur Analyse im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet. Die Chlorbestimmung wurde nach der von Pringsheim angegebenen Methode ausgeführt²⁾.

0.2454 g Sbst.: 0.1375 g CO₂, 0.0364 g H₂O. — 0.2260 g Sbst.: 0.1031 g AgCl. — 0.2169 g Sbst.: 0.1640 g HgS.

C₁₂H₁₃O₂N₂Hg₃Cl₃ (925.3). Ber. C 15.56, H 1.42, Cl 11.50, Hg 66.04.
Gef. » 15.28, » 1.60, » 11.29, » 65.20.

Der Körper zeigt mikrokristallinische Beschaffenheit und ist in Aceton wenig, in allen andern Lösungsmitteln nicht löslich. Einen Schmelzpunkt besitzt er nicht, mit Ammoniumsulfid tritt momentane Schwarzfärbung nicht mehr ein. In der abfiltrierten Flüssigkeit konnte 1 Mol. Quecksilberoxyd durch Natronlauge gefällt und zur Wägung gebracht werden.

Mercurierung des 1-Phenyl-2.3-dimethyl-5-pyrazolons in äthylalkoholischer Lösung. Darstellung des 1-Diacetatquecksilberphenyl-2.3-dimethyl-3-acetatquecksilber-4-äthoxy-4-acetatquecksilber-5-pyrazolons,



Um für die Anlagerung des Oxalkylrestes an die doppelte Bindung des Pyrazolon-Ringes einen weiteren Beweis zu erbringen, war es

¹⁾ B. 45, 2810 [1912].

²⁾ B. 41, 4267 [1908].

nötig, den oben beschriebenen Versuch statt in methyl- in äthylalkoholischer Lösung durchzuführen. Analog den Beobachtungen, welche der eine von uns bereits bei der Mercurierung des Zimtesters in alkoholischen Lösungsmitteln gemacht hat¹⁾, verlief die Reaktion auch im vorliegenden Fall langsamer, als bei der Verwendung von Methylalkohol. Erst nach dreistündigem Sieden des oben genannten, unter Verwendung von 90 ccm Äthylalkohol hergestellten Lösungsgemisches beginnt die Abscheidung des Mercurierungsproduktes in Form kleiner, farbloser Nadelchen und erst nach fünfständigem Erhitzen ist die Ausbeute nahezu quantitativ. (6.52 g = 96.6% der Theorie.) Die Substanz krystallisiert mit 1 Mol. Wasser, welches jedoch bei 110° im Vakuum über Phosphorpentoxyd entweicht. In Betreff ihrer Löslichkeit gleicht sie dem entsprechenden Methoxyderivat, auch beim Erhitzen im Capillarrohr zeigt sie das gleiche Verhalten. Beim Behandeln mit Salzsäure hinterbleibt das um ein Atom Quecksilber ärmere Trichlorquecksilber-Derivat.

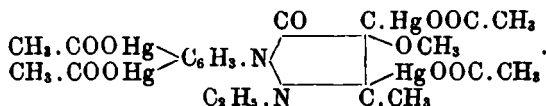
0.2842 g Sbst. verloren bei 110° im Vakuum über P₂O₅ 4.8 m g H₂O —
0.2653 g Sbst.: 0.1927 g CO₂, 0.0529 g H₂O. — 0.2294 g Sbst.: 0.1678 g HgS.

C₂₁H₂₈O₁₀N₂Hg₄ (1268.6). Ber. C 19.86, H 2.07, Hg 63.25.

Gef. » 19.76, » 2.23, » 63.06.

Mercurierung des 1-Phenyl-2-äthyl-3-methyl-5-pyrazolons
in methylalkoholischer Lösung.

Darstellung des 1-Diacetatquecksilberphenyl-2-äthyl-
3-methyl-3-acetatquecksilber-4-methoxy-4-acetat-
quecksilber-5-pyrazolons,



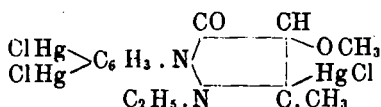
1 g Phenyl-äthyl-methyl-pyrazolon wurde in wenig Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 7 g 90-proz. Quecksilberacetat (ber. für 4 Mol. 6.3 g 100%) in 50 ccm Methylalkohol vereinigt. Nach etwa 25 Minuten schieden sich aus der auf etwa 60° erwärmten Lösung die ersten Krystalle in Form prismatischer Nadeln ab. Nach etwa 2 Stunden wurde nach dem Erkalten abgesaugt, mit schwach essigsauerm Methylalkohol gut ausgewaschen und zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute betrug 6.1 g (95% d. Th.).

¹⁾ B. 44, 1051 [1911].

0.2576 g Subst.: 0.1843 g CO₂, 0.0478 g H₂O. — 0.2480 g Subst.: 0.1813 g HgS.

C₂₁H₂₆O₁₀N₂Hg₄ (1268.6). Ber. C 19.86, H 2.07, Hg 63.25.
Gef. » 19.51, » 2.19, » 63.02.

Die Verbindung löst sich gut in heißem, schwach mit Essigsäure angesäuertem Wasser, auch heißer Methyl- oder Äthylalkohol sind brauchbare Lösungsmittel, fast unlöslich ist sie dagegen in allen anderen organischen Solvenzien, spielend löslich nur in Ammoniak und Äthylendiamin. Beim Erhitzen im Capillarrohr zersetzt sie sich oberhalb 200°, ohne zu schmelzen. Bei der Behandlung mit Salzsäure verhält sie sich analog dem oben beschriebenen Homologen, indem eine Trichlorquecksilber-Verbindung der Zusammensetzung:



gebildet wird.

Das aus 1 g Substanz durch 12-stündiges Schütteln mit etwa 25 ccm $\frac{1}{4}$ -Normal-Salzsäure erhaltene Reaktionsprodukt wurde nach dem Absaugen bis zum Verschwinden der Chlorreaktion mit Wasser gewaschen und zur Analyse im Vakuum bei 100° über Phosphorperoxyd getrocknet. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

0.1964 g Subst.: 0.1454 g HgS.

C₁₂H₁₅O₂N₂Hg₃Cl₃ (939.3). Ber. Hg 64.07. Gef. Hg 63.82.

Mercurierung des *p*-Tolyl-2.3-dimethyl-5-pyrazolons und des *o*-Tolyl-2-äthyl-3-methyl-5-pyrazolons in methylalkoholischer Lösung.

Die Mercurierung des *p*-Tolyl-dimethyl-pyrazolons sowie des *o*-Tolyl-2-äthyl-3-methyl-5-pyrazolons verlief analog den früheren Versuchen, wenn je 1 g dieser Substanzen mit 6.3 bzw. 5.9 g Quecksilberacetat (100 %) in etwa 50 ccm Methylalkohol vereinigt wurden. Nach 2-stündigem Stehen bei etwa 60° war in beiden Fällen die Reaktion beendet. Die Ausbeute betrug ebenfalls in beiden Fällen etwa 90 % der Theorie. Zur Analyse war nach gründlichem Auswaschen mit Methylalkohol im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

1-Diacetatquecksilber-*p*-tolyl-2.3-dimethyl-3-acetatquecksilber-4-methoxy-4-acetatquecksilber-5-pyrazolon.

0.2483 g Subst.: 0.1781 g CO₂, 0.0471 g H₂O. — 0.2475 g Subst.: 0.1817 g HgS.

C₂₁H₂₆O₁₀N₂Hg₄ (1268.6). Ber. C 19.86, H 2.07, Hg 63.25.
Gef. » 19.57, » 2.12, » 63.28.

1-Diacetatquecksilber-*o*-tolyl-2-äthyl-3-methyl-3-acetatquecksilber-4-methoxy-4-acetatquecksilber-5-pyrazolon.

0.2424 g Subst.: 0.1803 g CO₂, 0.0490 g H₂O. — 0.2542 g Subst.: 0.1843 g HgS.

C₂₂H₂₈O₁₀N₂Hg₄ (1282.65). Ber. C 20.58, H 2.20, Hg 62.56.
Gef. » 20.29, » 2.26, » 62.50.

In Bezug auf ihre Löslichkeitsverhältnisse, sowie ihr Verhalten beim Erhitzen im Capillarrohr ähneln beide Substanzen den vorher beschriebenen Homologen. Auch bei der Behandlung mit Salzsäure hinterbleibt in beiden Fällen unter Ersatz des 4-Quecksilberacetat-Restes durch Wasserstoff das entsprechende Trichlorquecksilber-Derivat, das nach dem Trocknen bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd analysenrein erhalten wird.

1. 0.2450 g Subst.: 0.1458 g CO₂, 0.0344 g H₂O. — 0.2430 g Subst.: 0.1110 g AgCl. — 0.2424 g Subst.: 0.1796 g HgS.

C₁₃H₁₅O₂N₂Hg₃Cl₃ (939.3). Ber. C 16.10, H 1.61, Cl 11.32, Hg 64.07.
Gef. » 16.23, » 1.57, » 11.31, » 63.87.

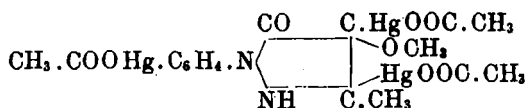
2. 0.2280 g Subst.: 0.1666 g HgS.

C₁₄H₁₇O₂N₂Hg₃Cl₃ (953.3). Ber. Hg 63.12. Gef. Hg 62.99.

Beide Verbindungen sind in Aceton wenig, in allen übrigen Solvenzien praktisch unlöslich. Im Gegensatz zu den entsprechenden Tetraacetatquecksilber-Verbindungen geben sie mit Ammoniumsulfid keine sofortige Schwarzfärbung.

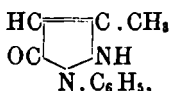
Mercurierung des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons in methylalkoholischer Lösung.

Bei der Mercurierung des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons in methylalkoholischer Lösung lassen sich je nach den Versuchsbedingungen zwei verschiedene Produkte erhalten, welche sich durch die Anzahl der im Benzolkern gebundenen Acetatquecksilber-Gruppen unterscheiden. Arbeitet man bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man ein 1-Monoacetatquecksilberphenyl-3-methyl-3-acetatquecksilber-4-methoxy-4-acetatquecksilber-5-pyrazolon der Formel:



Arbeitet man bei Siedetemperatur, so erhält man ein entsprechendes im Benzolkern zweifach mercuriertes Produkt. Das 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon, über dessen Konstitution Zweifel bestanden,

reagiert also analog den oben besprochenen Homologen nach der von Knorr¹⁾ bereits als möglich hingestellten labilen Imiu-Form:



die auch von Nef als die allein richtige angesehen wird²⁾.

Zur Darstellung des im Benzolkern einfach mercurierten Derivates wurde 1 g Phenyl-methyl-pyrazolon gelöst und mit 5.5 g Quecksilberacetat (90 %) in 40 ccm Methylalkohol vereinigt. Nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank schied sich aus der klaren Lösung 1—2 mm lange, klare, rhombische Krystalle ab, die nach 24-stündigem Stehen abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und getrocknet wurden. Die Ausbeute betrug 3.8 g (66.12 % d. Th.), durch Eindampfen der Mutterlauge im Vakuum konnten jedoch noch weitere 1.4 g isoliert werden, so daß die Gesamtausbeute auf 90 % stieg. Zur Analyse war aus Methylalkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die analysenreine Substanz enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei 138° (Sdp. des Xylois) über Phosphorpentoxyd im Vakuum entweicht.

0.2508 g Sbst.: 0.1860 g CO₂, 0.0440 g H₂O. — 0.2570 g Sbst.: 0.1796 g HgS.

C₁₇H₂₀O₈N₂Hg₂ + H₂O (1000). Ber: C 20.40, H 1.92, Hg 60.18.

Gef. » 20.23, » 1.96, » 60.22.

0.4040 g Sbst. gaben ab 7.2 mg H₂O, ber. für 1 Mol. 7.3 mg.

Der Körper löst sich leicht in Äthylalkohol, in Methylalkohol im Verhältnis 1:10. In den übrigen Löslichkeitsverhältnissen gleicht er den oben beschriebenen Homologen. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt er bei 167° (unkorr.) unter leichter Zersetzung. Das in 4 gebundene Quecksilberatom wird durch Schwefelammonium als Quecksilbersulfid, durch Salzsäure als Sublimat herausgespalten. Das im zweiten Fall hinterbleibende Dichlorquecksilberderivat besitzt keinen Schmelzpunkt und ist lediglich in Aceton etwas löslich. Zur Analyse war bei 100° getrocknet.

0.2025 g Sbst.: 0.1440 g CO₂, 0.0285 g H₂O. — 0.1670 g Sbst.: 0.0730 g AgCl. — 0.1964 g Sbst.: 0.1344 g HgS.

C₁₁H₁₂O₂N₂Hg₂Cl₂ (676.2). Ber. C 19.52, H 1.79, Cl 10.49, Hg 59.37.

Gef. » 19.39, » 1.58, » 10.81, » 59.00.

Zur Darstellung des im Benzolkern zweifach mercurierten Derivates wurde 1 g 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon mit 7.9 g Quecksilberacetat (90 %/o 4 Mol.) in etwa 70 ccm Methylalkohol 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht und alsdann auf etwa 20 ccm eingedampft. Nach mehrtägigem Stehen hatten sich 2 g des Mercurierungsproduktes krystallinisch abgeschieden. Dasselbe ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer bzw. unlöslich. Im Capillar-

¹⁾ B. 28, 706 [1895].

²⁾ A. 266, 124 [1892].

rohr erhitzt, zersetzt es sich unscharf bei 225° (unkorr.). Zur Analyse war im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

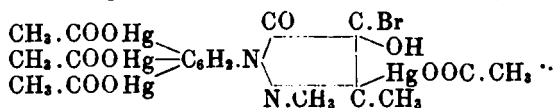
0.2104 g Sbst.: 0.1412 g CO₂, 0.0323 g H₂O. — 0.2171 g Sbst.: 0.1640 g HgS.

C₁₉H₂₂O₁₀N₂Hg₄ (1240.6). Ber. C 18.38, H 1.79, Hg 64.68.
Gef. » 18.30, » 1.72, » 65.12.

Wie schon eingangs bemerkt, gelingt eine Mercurierung der Phenyl-pyrazolone unter den bisher angewandten milden Arbeitsbedingungen nicht mehr, wenn das in 4-Stellung befindliche Kohlenstoffatom durch Brom, die Methyl- oder Dimethylaminogruppe substituiert ist. Auch mehrstündiges Kochen der Reaktionslösungen führt nicht zum Ziel, und wir erklären diese auffallende Tatsache dadurch, daß dem in 4-Stellung befindlichen Kohlenstoffatom infolge der Substitution durch die oben genannten Gruppen die Möglichkeit genommen ist, während des Mercurierungsprozesses als Reaktionsüberträger wirksam zu sein. In den beiden ersten Fällen konnte der Widerstand allerdings durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 160° behoben werden, im letztgenannten Fall trat unter diesen Bedingungen jedoch lediglich eine Reduktion des Quecksilberacetats ein, ohne daß es möglich war, einheitliche Oxydationsprodukte des Pyrazolonderivates zu isolieren.

Mercurierung des 1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-brom-5-pyrazolons.

Darstellung des 1-Triacetatquecksilberphenyl-2.3-dimethyl-3-acetatquecksilber-4-brom-4-oxy-5-pyrazolons,



2 g Phenyl-dimethyl-brom-pyrazolon (1 Mol) wurden zusammen mit 10.5 g Quecksilberacetat (4 Mol 90%) eine halbe Stunde lang im Ölbad erhitzt. Die entstandene Schmelze wurde nach dem Erkalten in absolutem Alkohol aufgenommen, mit Tierkohle gekocht und nach dem Filtrieren reichlich mit Äther versetzt. Der entstehende weiße Niederschlag wurde abgesaugt, wiederholt mit Äther gewaschen und zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2482 g Sbst.: 0.1605 g CO₂, 0.0398 g H₂O. — 0.2437 g Sbst.: 0.1730 g HgS.

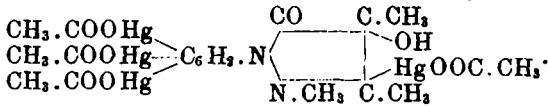
C₁₉H₂₁O₁₀N₂Hg₄Br (1819.5). Ber. C 17.28, H 1.61, Hg 60.84.
Gef. » 17.63, » 1.79, » 61.19.

Der hygroskopische Körper ist auch in kaltem Wasser leicht löslich, etwas schwerer in mit Essigsäure schwach angesäuertem

Methyl- oder Äthylalkohol. Im Capillarrohr erhitzt, zersetzt er sich bei etwa 225° unter Gasentwicklung. Mit Schwefelammonium gibt er erwartungsgemäß bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaktion, bei starkem Kochen fällt Quecksilbersulfid. Aus seiner wäßrigen Lösung fällt mit Kochsalz ein unlösliches Chlorid, mit Natroulauge ein entsprechendes Oxyquecksilber-Derivat.

Mercurierung des 1-Phenyl-2.3.4-trimethyl-5-pyrazolons.

Darstellung des 1-Triacetatquecksilberphenyl-2.3.4-trimethyl-3-acetatquecksilber-4-oxy-5-pyrazolons,



Die Mercurierung des 1-Phenyl-2.3.4-trimethyl-5-pyrazolons verläuft analog dem vorigen Versuch, wenn 2 g mit 14 g Quecksilberacetat (4 Mol 90%) im Ölbad auf 160° erhitzt werden. Die Schmelze wurde ebenfalls mit Alkohol aufgenommen, mit Tierkohle entfärbt und mit Äther versetzt. Der erhaltene, farblos-amorphe, hygroskopische Körper wurde zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. In seinen Eigenschaften gleicht er dem oben beschriebenen Bromderivat. Im Capillarrohr schmilzt er unter starker Zersetzung bei 237° korr.

0.2500 g Sbst.: 0.1722 g CO₂, 0.0410 g H₂O. — 0.2150 g Sbst.: 0.1596 g HgS.

C₂₀H₂₄O₁₀N₂Hg₄ (1254.6). Ber. C 19.13, H 1.93, Hg 63.94.
Gef. » 18.79, » 1.84, » 63.84.

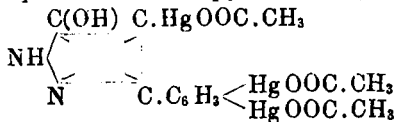
Bei der Behandlung mit Salzsäure hinterbleibt das entsprechende Tetrachlorid, das sich bei etwa 245° zersetzt und mit Ammoniumsulfid Schwarzfärbung ebenfalls nicht ergibt.

0.1991 g Sbst.: 0.1600 g HgS.

C₁₂H₁₂O₂N₂Hg₄Cl₄ (1160.4). Ber. Hg 69.17. Gef. Hg 69.27.

Mercurierung des 3-Phenyl-5-pyrazolons.

Darstellung des 3-Diacetatquecksilberphenyl-4-acetatquecksilber-5-pyrazolons,



Wenn die oben ausgesprochene Anschauung über den bei der Mercurierung der Pyrazolonderivate obwaltenden Substitutionsvorgang weiterhin an Wahrscheinlichkeit gewinnen sollte, so war es nötig, zu prüfen, ob ein an den Pyrazolonring durch Kohlenstoff gebundener, an sich nur äußerst schwer substituierbarer Phenylrest bei den genannten milden Arbeitsbedingungen ebenfalls mercurierbar sein würde.

Verbunden wurde die Prüfung dieser Frage zugleich mit einer Untersuchung über das Verhalten solcher Pyrazolonderivate, in denen infolge ungenügender Substitution durch Enolisierung die Möglichkeit zur Bildung von zwei konjugierten Doppelbindungen im Ringsystem gegeben ist. Als Beispiel wurde das 3-Phenyl-5-pyrazolon gewählt.

0.5 g 3-Phenyl-5-pyrazolon (1 Mol) wurden in methylalkoholischer Lösung mit 3.3 g Quecksilberacetat (3 Mol 90%) vereinigt. Die anfangs entstandene Trübung wurde durch Zusatz von Essigsäure beseitigt und das Ganze etwa 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde die intensiv gelb gefärbte Lösung reichlich mit Äther versetzt, der entstehende Niederschlag wurde abgesaugt, mehrmals mit Methylalkohol gewaschen und zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2262 g Sbst.: 0.1596 g CO₂, 0.0845 g H₂O. — 0.2522 g Sbst.: 0.1880 g HgS.

C₁₅H₁₄O₇N₂Hg₃ (935.4). Ber. C 19.24, H 1.50, Hg 64.30.
Gef. » 19.36, » 1.67, » 64.23.

Der Körper, welcher bei der Mercurierung eine Methoxygruppe nicht aufgenommen hat, stellt demnach ein dreifach mercuriertes 3-Phenyl-pyrazolon der obigen Formel dar. In stark essigsauerm Äthyl- oder Methylalkohol ist er, wenn auch schwer, löslich und kristallisiert aus dieser Lösung in farblosen Nadeln, die sich von etwa 250° an im Capillarrohr zersetzen. Durch die Behandlung mit Salzsäure entsteht ein Dichlorquecksilber-Derivat, das zur Analyse, wie wiederholt beschrieben, vorbereitet wurde.

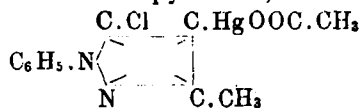
0.2100 g Sbst.: 0.1314 g CO₂, 0.0230 g H₂O. — 0.1930 g Sbst.: 0.0858 g AgCl. — 0.2148 g Sbst.: 0.1588 g HgS.

C₉H₆ON₂Hg₂Cl₂ (630.2). Ber. C 17.14, H 0.96, Cl 11.25, Hg 63.66.
Gef. » 17.07, » 1.22, » 11.00, » 63.70.

Der Körper ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, einen Schmelzpunkt besitzt er nicht (Beginn einer Zersetzung bei etwa 240°). Mit Ammoniumsulfid gibt er, unterschiedlich von dem oben beschriebenen, entsprechenden Acetat keine sofortige Schwarzfärbung.

Mercurierung des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazols in methylalkoholischer Lösung.

Darstellung des 1-Phenyl-3-methyl-4-acetatquecksilber-5-chlor-pyrazols,



Im Anschluß an den obigen Versuch war es von Interesse, ein Pyrazol, dessen Konstitutionsgerüst zwei Doppelbindungen bezw. zen-

trische Bindungen aufweist, auf seine Mercurierbarkeit hin zu prüfen. Zu diesem Zweck wurde 1 g 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol mit 5.25 g Quecksilberacetat (3 Mol 90%) in methylalkoholischer Lösung warm vereinigt und etwa 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Beim Erkalten schied die Lösung stark lichtbrechende, prismatische Krystalle aus. Nach dem Einengen der Mutterlauge betrug die Ausbeute 2.27 g (96.9% des angewandten Pyrazols). Der Körper wurde aus Chloroform umkrystallisiert und im Vakuum bei 80° getrocknet.

0.1938 g Sbst.: 0.2276 g CO₂, 0.0422 g H₂O. — 0.2067 g Sbst.: 0.1058 g HgS.

C₁₂H₁₁O₂N₂HgCl (451.2). Ber. C 31.92, H 2.46, Hg 44.46.

Gef. » 32.02, » 2.44, » 44.13.

Der Körper, welcher somit ein Monoacetatquecksilber-Substitutionsprodukt vorstellt, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und allen gebräuchlichen organischen Solvenzien mit Ausnahme von Äther und Petroläther. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt er unscharf bei 123°. Mit Ammoniumsulfid tritt in der Kälte Schwarzfärbung nicht ein. Aus seiner wäßrigen Lösung wird er durch Alkalien als Oxyquecksilber-, durch Kochsalz oder Salzsäure als Chlorquecksilber-Verbindung gefällt. Das aus Aceton umkrystallisierte Chlorid bildet spießartige Nadeln vom Schmp. 165° (unkorr.) und löst sich ebenfalls leicht in allen organischen Solvenzien mit Ausnahme von Äther und Petroläther. Zur Analyse war im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2048 g Sbst.: 0.2098 g CO₂, 0.0406 g H₂O. — 0.2470 g Sbst.: 0.1610 g AgCl. — 0.2702 g Sbst.: 0.1462 g HgS.

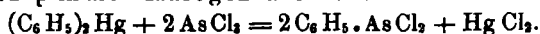
C₁₀H₈N₂HgCl₂ (427.6). Ber. C 28.06, H 1.89, Cl 16.59, Hg 46.91.

Gef. » 27.94, » 2.21, » 16.13, » 46.64.

396. G. Roeder und Nicola Blasi: Neue Arsenierung organischer Verbindungen.

(Eingegangen am 10. Oktober 1914.)

Quecksilber-diaryle reagieren mit Arsenrichlorid unter Bildung von primären Halogen-arsinen:



Diese Reaktion ist von Michaelis¹⁾ zur Darstellung von Halogenarsinen mit Kohlenwasserstoff- und Phenoläther-Resten benutzt, aber, da sie ihre Unzuträglichkeiten hat, später zugunsten eines anderen, bequemeren Weges verlassen worden. Dieser andere Weg ging von den

¹⁾ A. 320, 271.