

176. O. Dimroth: Über die Mercurierung aromatischer Verbindungen.

[Aus d. Chemischen Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 4. Mai 1921.)

Vor einer Reihe von Jahren habe ich gefunden¹⁾, daß Mercuri-
acetat auf aromatische Verbindungen in der Weise einwirkt, daß ein
oder mehrere Wasserstoffatome durch den Rest $\text{Hg}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ ersetzt
werden, eine Substitutionsreaktion, die so allgemein ist wie das Ni-
trieren, Sulfurieren oder Chlorieren aromatischer Verbindungen, nur
daß sie sich der Substitutionsregel nicht fügt; es gibt beim Mercu-
rieren keine nach *meta* Stellung dirigierenden Substituenten, das Queck-
silber tritt stets in *ortho*- oder *para*-Stellung ein.

Kürzlich hat nun im Anschluß an seine Arbeiten über aliphati-
sche Quecksilberverbindungen Manchot²⁾ sich auch mit der Mercu-
rierung von Phenoläthern beschäftigt. Ich hatte seiner Zeit
schon die Einwirkung von Quecksilberacetat auf Anisol und Phe-
netol untersucht und dabei gefunden, daß Quecksilberacetat mit Phenol-
äthern träger reagiert als mit Phenolen — die Phenole sind ja stets
leichter substituierbar als ihre Äther —, und daß dabei die Queck-
silber-Substitutionsprodukte Anisyl-quecksilberacetat, $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4$
 $\cdot\text{Hg}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ (im wesentlichen die *para*-Verbindung) und *p* Phe-
netyl-quecksilberacetat, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Hg}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, ent-
stehen. Manchot und Bössenecker arbeiten unter etwas anderen Bedin-
gungen. Während ich trocknes Mercuri-acetat mit überschüssigem
Anisol auf Wasserbad-Temperatur erhitze, wobei die Umsetzung in
etwa 2 Stdn. beendet ist³⁾, verwendet Manchot wäßrige Mercuri-
acetat-Lösung und läßt die Einwirkung sich bei 50° vollziehen, wozu
je nach dem angewandten Phenoläther 2¹/₂—10 Tage erforderlich sind.
Die von mir festgestellte Tatsache, daß Phenole leichter reagieren als
ihre Äther, wird dadurch nur bestätigt, denn Phenole reagieren in
wäßriger Lösung schon bei Zimmertemperatur rasch. Manchot teilt
aber mit, daß die Reaktionsprodukte, die er erhalten hat, ganz anderer
Art seien: Es seien nicht Quecksilber-Substitutionsprodukte, in
welchen Quecksilber mit einer Valenz am Kohlenstoff haftet, sondern
Anlagerungsprodukte, bei denen sich der ungesättigte Zustand
des Benzolrings an sich betätige, sich aber Beziehungen zu den
einzelnen Valenzen nicht erkennen ließen. Auch entsprechen sich

¹⁾ B. 31, 2154 [1898]; 32, 758 [1899]; 35, 2032, 2853 [1902]; Habili-
tationsschrift. Tübingen 1900, Z. a. Ch. 33, 311 [1903].

²⁾ Manchot, A. 421, 331 [1920].

³⁾ Metzger, Dissert., Tübingen 1902.

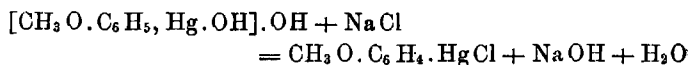
die bei den einzelnen Phenoläthern erhaltenen Verbindungen nicht genau, worin Manchot eine Stütze seiner Anschauung erblickt. Für die Verbindung aus *p*-Kresol-methyläther stellte er die komplizierte Formel $C_{23}H_{36}O_9Hg_3$ auf, die er in die Anlagerungsformel $3 CH_3O.C_6H_4(CH_3), Hg(C_2H_3O_2)_2, 2 HgO$ auflöst; den Verbindungen aus Anisol und Phenetol gibt er die Formeln $[CH_3O.C_6H_5, Hg.OH].OH$ bzw. $[C_2H_5O.C_6H_5, Hg.OH].OH$. Manchots Formeln sind lediglich aus den Elementaranalysen erschlossen, im chemischen Verhalten unterscheiden sich die von ihm hergestellten Stoffe nicht von kernmercurierten Verbindungen. Das Quecksilber ist maskiert, es wird durch Natronlauge oder kaltes Schwefelammonium nicht gefällt. Manchot zieht ja, wie bekannt, aus seinen Arbeiten über die Einwirkung von Quecksilbersalzen auf ungesättigte Verbindungen stets wieder den Schluß, daß es Anlagerungsverbindungen des Quecksilberoxyds und seiner Salze gebe, in denen das Quecksilber, ohne an Kohlenstoff gebunden zu sein, doch so fest haftet wie in wahren quecksilber-organischen Verbindungen. Durch warme Salzsäure werden Manchots Phenoläther-quecksilberverbindungen gespalten wie die kern-mercurierten Verbindungen. Manchot berichtet weiter, daß durch Versetzen der als Anlagerungsverbindungen gedeuteten Stoffe mit Kochsalz-Lösung wahre kern-mercurierte Verbindungen entstehen, beispielsweise aus $[CH_3O.C_6H_5, Hg.OH].OH$ das schon bekannte *p*-Anisyl-quecksilberchlorid $CH_3O.C_6H_4.HgCl$.

Wenn die Deutung Manchots richtig ist, so würde seine Arbeit zweifellos ein wichtiger Beitrag zu der noch keineswegs restlos gelösten Frage sein, wie die Substitution im Benzolkern zustande kommt. Das Interesse, das ich aus meinen früheren Arbeiten für die Mercurierung aromatischer Verbindungen hatte, hat mich veranlaßt, die Versuche Manchots zu wiederholen und die von ihm erhaltenen Stoffe zu untersuchen.

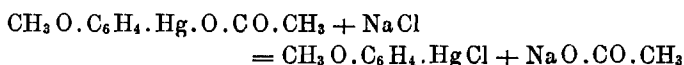
Als Resultat dieser Versuche ergab sich, daß Manchot sich geirrt hat; was er in Händen hatte, sind keine Anlagerungsverbindungen und keine Zwischenprodukte von kernmercurierten Verbindungen, sondern es sind selbst schon kernmercurierte Verbindungen; aber es sind keine reinen Stoffe, sondern Gemische, und der Irrtum Manchots rührt daher, daß er die Analyse dieser Gemische zur Grundlage aller Betrachtungen macht.

Mercurierung des Anisols.

Als Ausgangspunkt der Untersuchung will ich das Verhalten gegen Natriumchlorid nehmen. Wenn Manchots Anisyl-quecksilberverbindung mit Kochsalz *p*-Anisyl-quecksilberchlorid gibt, so müßte nach der Gleichung:



ein Molekül Natriumhydroxyd frei werden. Manchot schreibt: »Versetzt man das in verd. Alkohol gelöste Präparat mit neutraler Natriumchlorid-Lösung, so tritt basische Reaktion auf, jedoch nicht so stark wie bei dem kernmercurierten *p*-Anisyl-quecksilberacetat«. Das muß Wunder nehmen, denn aus dem letzteren dürfte nach der Gleichung:



überhaupt kein Alkali frei werden. Die Nachprüfung ergab Folgendes: 0.5 g *p*-Anisyl-quecksilberacetat wurden in verdünnt-alkoholischer Lösung mit Natriumchlorid-Lösung versetzt; das Filtrat des unlöslichen *p*-Anisyl-quecksilberchlorids reagiert gegen Phenol-phthalein neutral, gibt aber mit Lackmus-Tinktur eine deutliche Violett- bis Blaufärbung, die auf Zusatz eines Tropfens $\frac{1}{10}$ -Salzsäure in rot umschlägt. Es ist die Reaktion des Natriumacetats. Ein genau nach Manchots Angaben hergestelltes, aus Alkohol umkrystallisiertes Präparat seiner »Anlagerungsverbindung« verhält sich ebenso. Daraus muß notwendigerweise der Schluß gezogen werden, daß in dieser eine den verbrauchten Chlor-Ionen äquivalente Menge $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$ - enthalten ist. Die Angabe von Manchot und Bössenecker, daß ihre Verbindung keine Kakodyl-Reaktion gebe, ist unrichtig; sie gibt diese Reaktion recht kräftig, und bei der Destillation mit Phosphorsäure läßt sich Essigsäure übertreiben. Die Essigsäure läßt sich auf diese Weise quantitativ bestimmen; wir haben nach der Trennung des Gemisches diese Bestimmung mit reiner Substanz ausgeführt.

Die Natur des Manchotschen Produktes ergab sich aus seinem Verhalten gegen Jod. Es ist eine allgemeine Reaktion der kernmercurierten Verbindungen, die ich in meinen früheren Arbeiten stets zur Konstitutionsbestimmung verwendet habe, daß sie bei der Einwirkung von Jod den Quecksilber-Rest gegen Jod austauschen.

Schüttelt man *p*-Anisyl-quecksilberacetat mit überschüssiger Jod-Jodkalium-Lösung, so geht Quecksilber als Kaliumquecksilberjodid in Lösung, und es scheidet sich ein bald erstarrendes Öl aus, das, mit schwefliger Säure gewaschen, mit Wasserdampf rasch übergeht. Die auf Ton abgepreßten Krystalle zeigen sofort den richtigen Schmelzpunkt des *p*-Jod-anisols: 51—52°.

Wiederholt man den Versuch mit Manchots Substanz, so verhält sie sich genau ebenso, nur bei der Wasserdampf-Destillation zeigt sich, daß die Jodverbindung nicht einheitlich ist. Ein Teil geht rasch über, ein zweiter viel langsamer. Das Destillat wurde frak-

tioniert aufgefangen: Das zuerst übergehende war *p*-Jod-anisol; die Anteile der späteren Fraktionen erstarrten langsam und schmolzen, aus verd. Alkohol umkrystallisiert, bei 67—68°. Als Schmelzpunkt des 2.4-Dijod-anisols ist in der Literatur 68—69° angegeben.

Die Analyse gab nur wenig niedrigere Werte, als Dijod-anisol verlangt; es war der Substanz wohl noch etwas Monojodverbindung beigemischt.

0.1603 g Sbst.: 0.2041 g AgJ.

$C_7H_6OJ_2$. Ber. J 70.53. Gef. J 68.82.

Monojod-anisol verlangt 54.25 %.

Ich zog daraus den Schluß, daß Manchots Substanz ein Gemenge von *p*-Anisyl-quecksilberacetat und Anisyl-2.4-diquecksilberdiacetat, $CH_3O.C_6H_3(Hg.O.CO.CH_3)_2$, sei. Solche Gemenge sind, wie ich aus früheren Erfahrungen weiß, nicht leicht zu trennen; wir haben auch nur die Diquecksilberverbindung, auf die es im wesentlichen ankam, im reinen Zustand herauspräpariert. Da Vorversuche ergeben hatten, daß die Substanz Manchots in Wasser, Eisessig und verd. Essigsäure leichter löslich ist als reines *p*-Anisyl-quecksilberacetat, in Benzol aber schwerer löslich, wurden 14 g des nach Manchot hergestellten Produktes mit 500 ccm Benzol ausgekocht. Diese Menge würde ausreichen, die ganze Substanzmenge zu lösen, wenn sie nur aus *p*-Anisyl-quecksilberacetat bestünde (1 g desselben löst sich in etwa 35 ccm kochendem Benzol). Es blieben 8 g ungelöst, die aus 25-proz. Essigsäure in feinen, zu Haarbüscheln vereinigten Nadeln erhalten werden, die bei 195° sintern, bei 197° scharf schmelzen. Der Schmelzpunkt ändert sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht. *p*-Anisyl-quecksilberacetat schmilzt bei 176.5°, Manchot findet für seine Substanz je nach der Darstellung den Schmp. 164—169° und 173°.

Bei der Analyse muß auf die stark hygroskopischen Eigenschaften der Substanz Rücksicht genommen werden. Sie wurde nach der bequemen und zuverlässigen Methode von Frankland und Duppa¹⁾ in der von mir angegebenen Modifikation²⁾ ausgeführt. Keinesfalls darf man bei der Trennung von Wasser und Quecksilber irgendwie erwärmen³⁾; davor warnen schon Frankland und Duppa.

0.3041 g Sbst.: 0.2337 g CO_2 , 0.0634 g H_2O , 0.1952 g Hg.

$C_{11}H_{12}O_5Hg_2$. Ber. C 21.12, H 1.94, Hg 64.15.

Gef. » 20.96, » 2.33, » 64.18.

Für Anisyl-monoquecksilberacetat $C_9H_{10}O_3Hg$ berechnet: C 29.46, H 2.75, Hg 54.70. Manchot findet im Mittel: C 24.64, H 2.73, Hg 60.02. Das stimmt für ein Gemisch, das aus 43 % Mono- und 57 % Diquecksilberacetat

¹⁾ A. 130, 107 [1864].

²⁾ B. 32, 759 Anm. [1899].

³⁾ Manchot, A. 399, 135 [1913].

besteht. Für ein solches würde sich berechnen:

C 24.70, H 2.73, Hg 60.09.

Zur Bestimmung der Essigsäure wurde die Substanz mit überschüssiger, krystallisierter Phosphorsäure gemischt, die Essigsäure mit kohlen-säure-freiem Wasserdampf übergetrieben und im Destillat titriert. 0.9959 g Sbst.: 32.00 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH = 19.29 % Essigsäure, ber. 19.20 %.

Um sicher zu sein, daß die Methode zuverlässig ist, wurde in einem Präparat von reinem *p*-Anisyl-quecksilberacetat die Essigsäure auf dieselbe Weise bestimmt:

1.2047 g Sbst.: 33.13 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH = 16.51 % Essigsäure, ber. 16.37 %.

Manchot und Bössenecker haben bei der Umwandlung ihrer Anisyl-quecksilberverbindung in das Chlorid beobachtet, daß das entstehende Produkt bei der Analyse nicht einheitlich ist; bei der Extraktion mit Sprit haben sie reines *p*-Anisyl-quecksilberchlorid isolieren können. Dieser Befund stimmt ganz mit unseren Resultaten überein; der schwer lösliche Teil ist Anisylen-diquecksilberdichlorid, entstanden durch Doppelumsetzung aus dem Anisylen-diquecksilberacetat.

Mercurierung des Phenetols.

Die nach Manchots Angaben hergestellte¹⁾ Substanz wurde, um die Diquecksilberverbindung daraus zu isolieren, in derselben Weise wie das Anisol-Präparat mit einer Benzolmenge ausgekocht, die sicher alles Monophenetyl-quecksilberacetat lösen muß. 32 g wurden mit 400 ccm, der ungelöste Teil nochmal mit 150 ccm Benzol ausgekocht. Das in der Benzollösung neben mitgelöster Diquecksilberverbindung enthaltene *p*-Phenetyl-quecksilberacetat daraus in reinem Zustand zu isolieren, dürfte einige Schwierigkeiten machen. Der Versuch konnte unterbleiben, denn auch hier hatten Manchot und Bössenecker bei der Umsetzung mit Kaliumbromid ein Bromidgemenge erhalten, aus der sie durch Extraktion mit Alkohol reines *p* Phenetyl-quecksilberbromid isolieren konnten. Der in Benzol unlösliche Rückstand aber besteht aus Phenetylen-diquecksilberdiacetat, $C_2H_5O.C_6H_4(Hg.O.CO.CH_3)_2$. Aus Wasser, dann aus 15-proz. Essigsäure umkrystallisiert, bekommt man es in gewebe-artig verfilzten Krystallen, die bei 183–184° schmelzen.

0.2978 g Sbst.: 0.2501 g CO₂, 0.0636 g H₂O, 0.1849 g Hg.

C₁₂H₁₄O₅Hg₂. Ber. C 22.53, H 2.21, Hg 62.75.

Gef. » 22.90, » 2.39, » 62.07.

Essigsäure-Bestimmung: 0.9963 g Sbst.: 31.42 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH = 18.93 % Essigsäure, ber. 18.77 %.

¹⁾ Nach Manchot reagiert Phenetol mit Quecksilberacetat viel träger als Anisol; wir finden, daß die Geschwindigkeit annähernd die gleiche ist.

Auch hier liegen Manchots Analysen-Ergebnisse zwischen den Werten für die Mono- und Diquecksilberverbindung; den Gehalt an Essigsäure hat er übersehen.

Mercurierung des *p*-Kresol-methyläthers.

Das nach Manchot hergestellte Präparat besteht zum größten Teil aus dem Monoquecksilber-Substitutionsprodukt, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{Hg} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Krystallisation aus verd. Alkohol oder 20-proz. Essigsäure, die Manchot anwendet, ist aber zur Reindarstellung nicht gut geeignet. Besser ist es, aus 65 Tln. siedendem Wasser umzukrystallisieren; dabei geht der größte Teil in Lösung, es bleibt aber eine Verunreinigung als schlammiger Absatz ungelöst. Wir haben diese nicht untersucht.

Beim Erkalten erhält man feine, sich verfilzende Nadeln vom Schmp. 136° , der sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr ändert. Manchot und Bössenecker finden den Schmp. bei 130 — 131° , bei einem andern Präparat bei 132 — 133° .

0.3557 g Sbst.: 0.4051 g CO_2 , 0.1043 g H_2O , 0.1886 g Hg.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Hg}$. Ber. C 31.53, H 3.18, Hg 52.68.

Gef. » 31.06, » 3.28, » 53.03.

Bestimmung der Essigsäure: 1.0011 g Sbst.: 26.47 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH = 15.88 % Essigsäure, ber. 15.77 %; für Manchots Formel ber. 10.46 % Essigsäure.

Die Essigsäure hat Manchot nicht bestimmt, bei der Elementaranalyse findet er im Durchschnitt 30.18 % C, 3.00 % H, 54.02 % Hg.

Sein Präparat dürfte mit einer kleinen Menge einer quecksilber-reicheren Substanz verunreinigt gewesen sein.

Sehr raschen Anschluß über die Natur des Stoffes gibt die Umsetzung mit Kochsalz-Lösung. 0.2440 g Sbst. wurden in verdünnt-alkoholischer Lösung mit Kochsalz-Lösung umgesetzt. Das Filtrat des Chlorquecksilber-*p*-kresol-methyläthers, der von Manchot auf dieselbe Weise dargestellt wurde, reagiert auf Phenolphthalein neutral, auf Lackmus schwach alkalisch, ein Tropfen $\frac{1}{10}$ -Salzsäure bewirkt saure Reaktion. Eine nach der Manchotschen Formel zusammengesetzte Substanz würde ein Äquivalent Salzsäure erfordern.

Das Ergebnis dieser Versuche ist dahin zusammenzufassen, daß die von Manchot beschriebenen »Anlagerungsverbindungen« nicht existieren, und daß keine Zwischenprodukte der Mercurierung nachzuweisen sind. Die Ursache des Irrtums liegt wohl darin, daß Manchot von vornherein in der Annahme befangen war, daß Mercurisalze stets mit ungesättigten Verbindungen molekulare Addi-

tionsverbindungen geben, und daß solche das Quecksilber so fest gebunden halten wie wahre Quecksilber-Kohlenstoff-Verbindungen und sich von diesen nicht durch Reagenzien unterscheiden lassen. So denkt er sich¹⁾ die Mercurierung des Phenols so verlaufend, daß sich zunächst basisches Mercurisalz anlagere zu $C_6H_5 \cdot OH, HgX(OH)$, und er geht so weit, daß er schreibt, es würde ein ziemlich ausichtsloses Beginnen sein, eine daraus durch intramolekulare Salz- bildung entstandene Verbindung $C_6H_5 \cdot O \cdot HgX$ von einer damit isomeren, im Kern mercurierten Verbindung $C_6H_4(OH) \cdot HgX$ unterscheiden zu wollen²⁾. Man hat solche Verbindungen noch nicht hergestellt, aber es ist mir ganz zweifellos, daß in einem solchen Chlormercuri-phenolat das Quecksilber ganz locker sitzt und durch Schwefelammonium ohne weiteres abgespalten wird. Wird doch selbst in Quecksilber Stickstoff-Verbindungen, wie $C_6H_5 \cdot NH \cdot Hg \cdot NH \cdot C_6H_5$, zum Unterschied von dem isomeren $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, das Quecksilber durch Schwefelammon in der Kälte losgelöst; und die Bindung zwischen Quecksilber und Stickstoff ist gewiß fester als die zwischen Quecksilber und Sauerstoff.

Ohne in die Diskussion der übrigen Arbeiten Manchots über Mercurierung eintreten zu wollen — sie mag den Forschern überlassen bleiben, die die betreffenden Gebiete experimentell bearbeiten —, muß ich doch in diesem Zusammenhange zum Ausdruck bringen, daß ich seine Neigung, an Stelle gut begründeter Valenzformeln, wie wir sie bei den Reaktionsprodukten des Äthylens und Kohlenoxyds mit Mercurisalzen besitzen, bloße Additionsformeln zu setzen, keineswegs teile. Diese verwischen das wichtigste allgemeine Resultat der Forschungen auf diesem Gebiete, die Erkenntnis der besonders ausgeprägten Affinität des Quecksilbers zum Kohlenstoffatom, durch welche sich dieses Metall von allen anderen unterscheidet. Der Satz Manchots³⁾: »daß doch unmöglich ein prinzipieller Unterschied der Acetylene gegen Quecksilbersalze einerseits und gegen Cuprosalze andererseits bestehen könne«, macht besonders deutlich, wie wenig er bei seinen Überlegungen diese Eigenart des Quecksilbers in Betracht zieht.

Bei der Ausführung der Versuche bin ich durch die HHrn. Dr. Geigel und Dr. Buchert unterstützt worden.

¹⁾ Siehe auch B. 54, 573 [1921].

²⁾ Es sei hier die Bemerkung Manchots, A. 421, 332 [1920], richtig gestellt, daß ich die Löslichkeit der Phenole in Natronlauge als Beweis für die Hydroxylgruppe angesehen habe. Ich habe vielmehr nachgewiesen (B. 32, 763 [1899]), daß sich die Hydroxylgruppe im mercurierten Phenol benzoylieren und methylieren läßt.

³⁾ A. 399, 124 [1913].