

Das Filtrat gab mit Essigsäure einen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als unreine Chlorquecksilber-thiosalicylsäure erkannt wurde. Ausbeute 0.2 g.

0.1975 g Sbst.: 0.0724 g AgCl, 0.0972 g Hg.

$C_7H_5O_2ClSHg$. Ber Cl 9.11, Hg 51.54. Gef. Cl 9.07, Hg 49.22.

Chlorquecksilber-thiosalicylsäure und Ammoniak.

Sowohl Oxyquecksilber-thiosalicylsäure-anhydrid als Chlorquecksilber-thiosalicylsäure löst sich in Ammoniak und setzt bald aufs neue einen Niederschlag ab. Die Verhältnisse wurden bei der Chlorquecksilber-thiosalicylsäure genauer untersucht. 1 g davon wurde in konz. Ammoniak gelöst und rasch von einer Trübung abfiltriert. Aus dem Filtrat schied sich bald ein sandiger Niederschlag ab, von dem beim Eindampfen der Mutterlauge im Vakuum noch ein Rest, im ganzen eine Menge von 0.6 g gewonnen wurde. Der Körper erschien unter dem Mikroskop in Form undeutlich sechseckiger Blättchen, zersetzte sich bei 206° und war nicht wasserlöslich.

5.298 mg Sbst.: 0.156 ccm N (26°, 746 mm). — 6.685 mg Sbst.: 0.195 ccm N (17°, 749 mm). — 13.376 mg Sbst.: 0.387 ccm N (17°, 748 mm). — 0.1338 g Sbst.: 0.0644 g BaSO₄. — 0.1909 g Sbst.: 0.1372 g HgS. — 0.1698 g Sbst.: 0.1224 g HgS.

$C_{14}H_{16}O_4N_2S_2Hg_8$. Ber. N 2.88,

S 6.58, Hg 61.78.

Gef. „ 3.24, 3.31, 3.35, „ 6.61, „ 61.96, 62.15.

Aus dem Filtrat wurden mit Essigsäure 0.3 g reine Quecksilber-bithiosalicylsäure gefällt.

Die für diese Versuche verwendete Thiosalicylsäure war durch Reduktion von Dithiosalicylsäure hergestellt worden, die uns von der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel in entgegenkommendster Weise überlassen worden waren. Wir sprechen auch an dieser Stelle der Gesellschaft unseren besten Dank aus.

276. Fr. Hein und K. Wagler: Eine neue Methode zur Darstellung symmetrischer Organoquecksilberverbindungen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 26. Mai 1925.)

Allgemeines.

Veranlaßt wurde die vorliegende Untersuchung durch Beobachtungen anlässlich einiger Versuche, deren Ziel die Darstellung von Organokupferverbindungen war¹⁾. Nach der Verdrängungsreihe der Metalle in ihren organischen Verbindungen, die zufolge Hilpert und Grüttner²⁾ im wesentlichen sich mit der Spannungsreihe deckt, mußte es prinzipiell möglich sein, Organokupferverbindungen durch Umsetzung von Quecksilber-alkylen mit metallischem Kupfer zu erhalten. Die Versuche älterer Autoren hatten nun gezeigt, daß eine Reaktion erst bei solchen Temperaturen erfolgte, die bereits eine völlige Zersetzung der zweifellos vorübergehend entstehenden Organokupferderivate herbeiführten³⁾. Der eine von uns erachtete es nun für mög-

¹⁾ Zu Beginn dieser Arbeit waren die Mitteilungen von R. Reich, C. 1923, III 1010, über Kupferphenyl (?) noch nicht bekannt.

²⁾ B. 46, 1675 [1913].

³⁾ Dreher und Otto, A. 154, 129 [1870]; Frankland und Duppa, A. 130, 125 [1864].

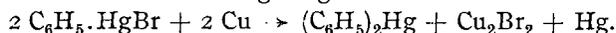
lich, daß in geeigneten Lösungsmitteln die genannte Reaktion auch ohne übermäßige Temperaturerhöhung durchzuführen sei, eine Annahme, die durch das Verhalten in einigen N-haltigen Medien, insbesondere Pyridin, gestützt zu werden schien.

Behandelt man nämlich eine Pyridin-Lösung z. B. von Diphenylquecksilber unter Luftabschluß mit metallischem Kupfer, so tritt bereits in der Kälte innerhalb 15—30 Min. eine intensiv gelbgrüne Farbe auf, und gleichzeitig wird das Metall deutlich amalgamiert. Die gelöste Kupferverbindung mußte sehr intensiv färben; denn die Analysen ergaben in 1 ccm Lösung nur Bruchteile eines Milligrammes Kupfer. Um zu entscheiden, ob es sich hier — wofür der Verlauf der Reaktion, insbesondere die Quecksilber-Abscheidung, zu sprechen schien — um die Bildung einer Organokupferverbindung handelte, oder ob diese minimalen Kupfermengen infolge der Anwesenheit geringer Verunreinigungen in Lösung gingen, wurden die bei der Umsetzung anwesenden drei Stoffe: Pyridin, Kupfer und Diphenylquecksilber auf ihre Reinheit und Bedeutung für die Reaktion untersucht. Dabei zeigte sich zunächst, daß die Wirkung des Pyridins auch nach peinlichster Reinigung und bei völligem Luftausschluß nicht nachließ. Auch bestätigte sich die unbedingte Notwendigkeit seiner Gegenwart, indem z. B. $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, das für sich gegenüber Cu völlig passiv blieb, auf Pyridin-Zusatz sofort die genannte Veränderung erfuhr. Weiterhin wurde gefunden, daß auch verschiedene Cu-Sorten und ebenso völlig reines Cu, gleichgültig in welcher Form es angewandt wurde, in der gleichen Weise reagierten, wofern nur die Organohg-Verbindung und Pyridin zusammen zugesetzt wurden. Auch amalgamiertes Cu verlor in keiner Weise seine Aktivität, und die Geschwindigkeit der Reaktion war im wesentlichen nur von der Oberflächen-Entwicklung des Metalls bedingt. Sehr wesentlich war nun die Beobachtung, daß die gelöste Cu-Menge von der Menge des angewandten Diphenylquecksilbers deutlich abhängig war. Dieses wurde deshalb besonders vorsichtig auf Verunreinigungen untersucht.

Das benutzte Präparat war gut krystallisiert und hatte einen einwandfreien Schmelzpunkt. Weder durch die Beilstein-Probe, noch durch Glühen mit Kalk bzw. nach Carius ließ sich Halogen darin nachweisen.

Da aber Halogen-Bestimmungen, insbesondere der Nachweis der völligen Abwesenheit von Halogen, in organischen Stoffen bei Gegenwart von Quecksilber mit Schwierigkeiten verbunden sind, wurde schließlich auch das Verhalten von Phenylquecksilberbromid in Pyridin gegen Kupfer geprüft, da dieses nach der Art der Darstellung des $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (aus HgBr_2 und $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$) als einzige Verunreinigung von Belang noch in Frage kommen konnte.

In der Tat gab es in Pyridin mit Kupfer in wenigen Minuten gleichfalls die gelbgrüne Färbung und starke Quecksilber-Abscheidung. Die Aufarbeitung der Lösung lieferte halogen-freies Diphenylquecksilber, und die auffallende Farbe erwies sich als die Lösungsfarbe der Cuprohalogenide in Pyridin; denn sie trat auch auf, wenn man HgCl_2 in Pyridin mit Cu zusammenbrachte oder Cuprochlorid in Pyridin unter Luftabschluß löste. Es war also die Umsetzung eingetreten:



Daraus folgte, daß das auffällige Verhalten der Diphenylquecksilber-Lösungen in Pyridin zu Kupfer nicht auf einem Metall-Austausch unter

Bildung einer Organokupferverbindung beruht. Auch scheinbar reine Präparate von Diphenylquecksilber, ebenso von Dibenzyl- und Diäthylquecksilber, an denen dieselben Erscheinungen beobachtet wurden, mußten hiernach noch analytisch nicht nachweisbare Mengen der entsprechenden Verbindungen $R.HgHlg$ enthalten.

Der Beweis hierfür konnte auf einem Umwege erbracht werden; wenn die Gelbgrünfärbung der Lösung nur von einer Verunreinigung des Ausgangspräparates herrührte, so mußte bei geeigneter Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ein reineres Präparat zu erhalten sein, das sich in Pyridin-Lösung gegenüber Kupfer indifferent verhält. Der Versuch ergab, daß nach einmaliger Behandlung mit Kupfer das Diphenylquecksilber gar nicht mehr, das Dibenzylquecksilber nur noch schwach reagierte. Die Aufarbeitung dieser Probe lieferte ein Dibenzylquecksilber, dessen Pyridin-Lösung sich in Berührung mit Kupfer praktisch überhaupt nicht mehr färbte⁴⁾.

Im übrigen zeigte sich, daß die Schmelzpunkte dieser hochgereinigten Präparate nicht merklich höher lagen als die den Literatur-Angaben entsprechenden der nach Obigem doch noch nicht ganz reinen Substanzen.

In Anbetracht des Umstandes, daß die Bildung der Organo-Hg-Verbindungen HgR_2 fast stets über die unsymmetrischen Körper $R.HgX$ als Zwischenprodukte führt, bzw. diese als Nebenprodukte auftreten und demgemäß Umsetzungen, die die Überführung der Verbindungen $R.HgX$ in die entsprechenden symmetrischen Verbindungen gestatten, erhebliche praktische Bedeutung haben, war es von Belang, die am Phenylquecksilberbromid beobachtete Reaktion zu einer brauchbaren präparativen Methode auszugestalten und auf ihre Anwendbarkeit in anderen Fällen näher zu untersuchen.

Dabei zeigte sich zunächst, daß auch das Benzylquecksilberchlorid beim Behandeln mit Kupfer in Pyridin völlig reines, halogen-freies Dibenzylquecksilber in guter Ausbeute lieferte, was umso bemerkenswerter war, als die einzige Methode, die überhaupt bisher die Darstellung dieser Substanz ermöglicht hatte, nämlich die Grignard-Reaktion, nur sehr verlustreich arbeitete.

Für das Methylquecksilberjodid und das Äthylquecksilberchlorid war die Methodik nicht ohne weiteres brauchbar, weil die zu erwartenden symmetrischen Produkte, das Dimethyl- und Diäthylquecksilber, flüchtig und flüchtig sind (Sdp. $93-96^0$ bzw. 159^0) und demgemäß ihre Trennung vom Pyridin umständlicher erschien. Von einer praktischen Ausnutzung der Reaktion zur Darstellung dieser Verbindungen wurde daher abgesehen, wohl aber lagen hier zu einer näheren Untersuchung des Reaktionsverlaufes die Verhältnisse besonders günstig, da eine Abtrennung der umgesetzten Verbindungen R_2Hg von den kaum flüchtigen Ausgangsprodukten $R.HgX$ durch einfache Destillation möglich war.

Das Reaktionsprodukt wurde vom Kupfer und Quecksilber getrennt und unter gewissen Vorsichtsmaßregeln der Destillation unterworfen. Im Rückstand mußte sich dann das Cuprohalogenid und etwa nicht verbrauchtes

⁴⁾ Im übrigen scheint nach unseren Beobachtungen Umlösen des $Hg(C_6H_5)_2$ aus Benzol am besten die Abtrennung vom $C_6H_5.HgBr$ zu ermöglichen; vergl. auch Dreher und Otto, A. **154**, 111 [1870].

Ausgangsmaterial R.HgX befinden, im Destillat neben Pyridin die symmetrische Quecksilberverbindung.

Es ergab sich, daß die gelösten Kupfermengen (99.4%) gut übereinstimmen mit den errechneten Werten, die man erhält, wenn man vollständige Umsetzung nach der oben formulierten Gleichung annimmt.

Die Bestimmung der Quecksilberverbindung im Destillat stieß auf beträchtliche Schwierigkeiten, doch gelang es schließlich bei der Äthylverbindung, die Reaktion $(C_2H_5)_2Hg + HgCl_2 \rightarrow 2 C_2H_5 \cdot HgCl$ zur Fixierung der flüchtigen Verbindung auszunutzen und so nachzuweisen, daß sich 97% der erwarteten Menge $Hg(C_2H_5)_2$ gebildet hatten.

Bei der Methylverbindung führte dieses Verfahren nicht zu brauchbaren Resultaten; doch konnte gezeigt werden, daß die abgeschiedene Menge Quecksilber 98% der für quantitative Umsetzung berechneten war. Im Destillations-Rückstand ließ sich Quecksilber nicht mehr nachweisen. Danach kann es für erwiesen angesehen werden, daß beim Methyl-quecksilberjodid und beim Äthyl-quecksilberchlorid die Umsetzung mit Kupfer quantitativ verläuft.

Bei der Untersuchung weiterer Anwendungsmöglichkeiten der neuen Symmetrierungsreaktion war besonders die Frage zu behandeln, ob sie den bereits bekannten Umsetzungen gleichwertig oder überlegen sei. Wir prüften demgemäß unsere Methode zunächst an solchen Fällen, die mit Hilfe der heutzutage zur Darstellung von Organoquecksilberverbindungen vielfach verwandten Grignard-Reaktion nur zu einem unvollkommenen bzw. gar keinem Ergebnis führten. Zuerst sei hier darauf hingewiesen, daß bereits unsere Ausgangsreaktion — die Überführung des Phenyl-quecksilberbromids in Diphenylquecksilber — bezüglich der Vollständigkeit des Umsatzes und damit der Ausbeute die Grignard-Reaktion übertrifft, da diese in der 2. für unseren Vergleich nur in Frage kommenden Stufe: $C_6H_5 \cdot HgBr + C_6H_5 \cdot MgBr \rightarrow (C_6H_5)_2Hg + MgBr_2$ auch bei vorsichtigem Arbeiten⁵⁾ höchstens 70% liefert.

Des weiteren fanden wir, daß das Di-[naphthyl-1]-quecksilber nach unserem Verfahren ebenso glatt wie das $(C_6H_5)_2Hg$ usw. entsteht, während nach den gleichen Autoren die Einwirkung des [Naphthyl-1]-MgBr auf HgX_2 überhaupt nicht über die 1. Stufe hinausgeht. Auch das Dibenzylquecksilber, das nach vielfacher Beobachtung nur in sehr mäßiger Ausbeute aus Benzyl-MgBr und HgX_2 bzw. Benzyl-HgCl entsteht⁶⁾, ließ sich wie schon erwähnt, ohne Schwierigkeit in guter Ausbeute und völlig halogen-frei aus $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HgBr$ bzw. den Rohprodukten der Grignard-Reaktion gewinnen.

In der leichten Überführung speziell der [Naphthyl-1]-quecksilbersalze in Di-[naphthyl-1]-quecksilber erwies sich das neue Verfahren aber auch einer ganzen Reihe anderer Symmetrierungsmethoden überlegen; denn, soweit wir feststellen konnten, ließ sich diese Umsetzung weder mit Alkalijodid, noch mit Alkalisulfid bzw. $Na_2S_2O_3$ oder NaSCN bisher erzwingen⁷⁾. Nur die Verfahren, bei denen das nach der Gleichung $2 R \cdot HgX \rightarrow R_2Hg + HgX_2$ gebildete HgX_2 unter Verwendung starker Reduktionsmittel wie Na-Stannit, Na-Amalgam und metallischem Natrium zu Quecksilber reduziert wird,

⁵⁾ verg. Steinkopf, A. **430**, 41 [1923]; Hilpert und Grüttner, B. **46**, 1679 [1913].

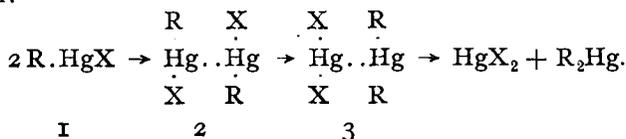
⁶⁾ Wolf, B. **46**, 64 [1913]; Garcia Banús, C. **1923**, III 1265.

⁷⁾ Steinkopf, A. **413**, 315 [1917], **430**, 53 [1923]; Otto, A. **154**, 191 [1870].

hatten bisher die Darstellung des $(C_{10}H_7)_2Hg$ ermöglicht und waren darin der neuen Methode im Prinzip gleichwertig gewesen⁸⁾. Doch alle diese Reduktionsmethoden sind unbrauchbar, wenn die organischen Reste Substituenten enthalten, die ihrerseits reduzierbar sind, und können dann ebensowenig wie die Grignard-Methode mit der neuen konkurrieren, die, wie wir gleich zeigen werden, auch in solchen Fällen glatt zum Ziele führte und so die Synthese von Organoquecksilberverbindungen ermöglichte, die bisher nicht zugänglich gewesen waren.

Als Beispiel der Verwendbarkeit der Reaktion auch bei empfindlichen Körpern seien noch die Organo-Verbindungen erwähnt, die sich vom *N*-Dimethyl-anilin ableiten⁹⁾. Es ergab sich, daß bei Verarbeitung des *p*-Dimethylaminophenyl-quecksilberchlorids ohne Schwierigkeit Bis-*[p*-dimethylamino-phenyl]-quecksilber erhalten wurde, und nur das entsprechende Acetat führte nicht zu befriedigenden Ergebnissen, wonach zu urteilen unsere Reaktion mit den Halogeniden sicherer zu verlaufen scheint.

Alles in allem kommt man zu dem Ergebnis, daß die Symmetrierungsreaktion, die unter den denkbar gelindesten Bedingungen, ohne Erwärmen und ohne reduzierende Mittel, arbeitet, auch in den Fällen glatt verläuft, wo die früher bekannten Reaktionen zum großen Teil versagen. Dieses Ergebnis ist auch theoretisch nicht uninteressant. Steinkopf¹⁰⁾ hat die Reaktion $2 R.HgX \rightarrow R_2Hg + HgX_2$ verglichen mit dem freiwilligen Zerfall gemischter Organo-Hg-Verbindungen. Hier nahmen nun Hilpert und Grüttner¹¹⁾ an, daß man sich den Verlauf der Reaktion nur so vorstellen könne, daß wenigstens vorübergehend 2 Moleküle zu einem Doppelmolekül zusammentreten und nach Platzwechsel zweier Gruppen R und R' in 2 symmetrische Moleküle zerfallen. Analog wäre der Vorgang bei den Organoquecksilberhaloiden zu formulieren:



Diese Deutung kann aber hier kaum in Frage kommen, da P. Walden und Zentnerszwer¹²⁾ einwandfrei nachgewiesen haben, daß Äthyl-quecksilberchlorid und bei mäßigen Konzentrationen auch die Quecksilberhaloide in Pyridin monomolar und nichtleitend gelöst sind. Auch die Annahme, daß ein Gleichgewicht $2 R.HgX \rightleftharpoons HgR_2 + HgX_2$, ähnlich wie es Lecher¹³⁾ bei den Mercapto-quecksilberhaloiden gefunden hat, die hohe Reaktionsfähigkeit in Pyridin bedinge, erscheint nicht stichhaltig, wenn man bedenkt, daß die Pyridin-Lösung z. B. des $C_6H_5.HgBr$ mit H_2S durchaus nicht sofort, wie es bei einem derartigen Gleichgewicht zu erwarten wäre, Quecksilbersulfid,

⁸⁾ vergl. z. B. Dimroth, B. **35**, 2844 [1902]; Dreher und Otto, A. **154**, 115 [1870], und Steinkopf, A. **403**, 57 [1914]; auch durch Elektrolyse, Maynard und Howard, Soc. **1923**, 960.

⁹⁾ Bezüglich der leichten Zersetzlichkeit vergl. Dimroth, B. **35**, 2054 [1902], und Schenk und Michaelis, B. **21**, 1502 [1888].

¹⁰⁾ s. Fußnote 7.

¹¹⁾ B. **48**, 910 [1915].

¹²⁾ P. Walden, Elektrochemie nicht-wässriger Lösungen, S. 257.

¹³⁾ B. **53**, 568 [1920].

vielmehr zunächst $(C_6H_5.Hg)_2S$ bildet, das erst beim Erhitzen in $(C_6H_5)_2Hg$ und HgS zerfällt. Nach allem ist anzunehmen, daß das Cu, gerade so wie im $HgCl_2$ das Hg, hier das $[R.Hg]$ aus seiner Halogenverbindung verdrängt, und daß dieses nach Dimerisierung zu R_2Hg_2 in R_2Hg und Hg zerfällt. Sehr begünstigt wird dieser Vorgang anscheinend durch Solvat-Bildung des $R.HgX$ und auch des R_2Hg mit dem Pyridin. Hierfür sprechen sowohl Versuche von Ch. Kraus¹⁴⁾ wie auch von Maynard¹⁵⁾, der z. B. bei Zusatz von Pyridin zu einer wäßrigen $CH_3.Hg.OOC.CH_3$ -Lösung eine Verachtfachung ihrer Leitfähigkeit wahrnahm. Die Dimerisierung des $R.Hg$ und der leichte Zerfall des Dimeren ergibt sich aus Beobachtungen von Kraus¹⁶⁾, der bei Elektrolyse des $R.HgX$ in flüssigem Ammoniak R_2Hg_2 erhielt, das sich bei Aufhebung der Kühlung zersetzte. Kupfer scheint sich insofern für die Reaktion besonders zu eignen, als die Pyridin-Komplexe der Cu-Haloide in Pyridin löslich sind und somit die Cu-Oberfläche dauernd frei bleibt; die Stellung in der Spannungsreihe gibt die Gewähr dafür, daß keine unerwünschten Reduktionen eintreten. Im übrigen läßt sich die Symmetrierung auch mit anderen Metallen bzw. Legierungen wie Zn, Fe, Co, Ni, Ag und Messing durchführen.

In Alkohol, in welchem die Symmetrierung z. B. des $C_6H_5.HgBr$ mit Cu-Pulver allerdings viel langsamer und erst nach längerem Kochen verläuft, konnten wir am $(C_6H_5.CH_2)_2Hg$ und $C_6H_5.CH_2.HgCl$ schließlich noch feststellen, daß diese darin zu einem gewissen Grade assoziiert sind, was aber nach Obigem für die Deutung des Reaktionsverlaufs kaum von Belang sein dürfte.

Nach den guten Erfolgen an bekannten Körpern lag es nahe, mit Hilfe der neuen Reaktion die Darstellung bisher nicht bekannter symmetrischer und vor allem substituierter Organo-Hg-Verbindungen zu versuchen.

So war bisher noch kein Diphenylquecksilber, dessen Phenylgruppen mit je einer Nitrogruppe substituiert sind, bekannt, obgleich schon mehrfach Bemühungen unternommen wurden, zu diesem Körper zu gelangen¹⁷⁾. Wir fanden, daß beim Behandeln der Pyridin-Lösung von *o*-Nitrophenylquecksilberchlorid, das teils nach Dimroth¹⁸⁾ durch Einwirkung von Hg-Acetat auf $C_6H_5.NO_2$, teils aus *o*-Nitro-benzol-sulfinsäure¹⁹⁾ erhalten wurde, mit Kupfer genau dieselben Erscheinungen wie sonst eintreten. Es ließ sich ein halogen-freier Körper isolieren, dessen Analysendaten mit den für Bis-[*o*-nitro-phenyl]-quecksilber berechneten gut übereinstimmten. Voraussetzung war nur, daß das Ausgangsprodukt, *o*-Nitrophenyl-quecksilberchlorid, in genügender Reinheit verwandt wurde. In gleicher Weise konnten *p*-Chlor- und *p*-Bromphenyl-quecksilberchlorid ohne weiteres in Bis-[*p*-chlor-phenyl]-quecksilber und Bis-[*p*-brom-phenyl]-quecksilber übergeführt werden, die beide in guter Ausbeute völlig rein erhalten wurden.

Bei dieser Gelegenheit fanden wir, daß auch die symmetrischen Organo-Hg-Verbindungen mit Pyridin Solvate bilden müssen, in welchen das Hg reaktionsfähiger enthalten ist, was sich z. B. darin äußerte, daß in Pyridin-Lösung durch H_2S beim Erhitzen — zumal in Gegenwart von etwas HCl — das gesamte Hg in kurzer Zeit als HgS abgeschieden und so bequem der Analyse zugänglich gemacht werden konnte.

¹⁴⁾ C. 1924, I 2094. ¹⁵⁾ Soc. 1923, 960. ¹⁶⁾ Am. 35, 1740 [1913].

¹⁷⁾ Otto, A. 154, 124 [1870]; Kharash und Chalkley, Am. 43, 611 [1921].

¹⁸⁾ B. 35, 2036 [1902]. ¹⁹⁾ siehe den Versuchsteil.

Beschreibung der Versuche.

Der im Verlauf der ersten zur Klarstellung der Reaktion sehr peinlich durchgeführten Versuche benötigte Stickstoff wurde nach Moser²⁰⁾ gereinigt. Bezüglich der Einzelheiten, auch der Apparatur und der Arbeitsmethodik sei auf die Untersuchung von F. Hein, E. Petzschner, K. Wagler und Fr. A. Segitz über das Verhalten der Alkalialkyle in Metallalkylen als Lösungsmitteln hingewiesen²¹⁾. Das Pyridin wurde, da zur Zeit der Ausführung dieser Versuche kein brauchbares BaO erhältlich war, mit CaO mehrere Tage zum Teil unter Kochen am Rückflußkühler behandelt und dann unter Stickstoff fraktioniert destilliert und aufbewahrt²²⁾. Das Kupfer wurde am zweckmäßigsten als Drahtnetz verwandt; dies wurde in 4–5 mm breite Streifen geschnitten, ausgeglüht, mit Methylalkohol reduziert und dann einige Minuten bei 125° getrocknet. Nur für besondere Versuche erschien es angebracht, diese Streifen noch im Wasserstoff-Strom auszuglühen. Die schon zu Versuchen verwandten Kupfernetz-Streifen ließen sich nach erneutem Ausglühen und Reduzieren immer wieder verwenden, bis das Metall durch die Amalgam-Bildung so stark korrodiert war, daß es völlig zerbröckelte.

Bei der Ausarbeitung der neuen Symmetrierungsreaktion erwies sich zwar die Beibehaltung des Luftabschlusses als zweckmäßig, jedoch war die Anwendung gerade des hochgereinigten Stickstoffes nicht unumgänglich nötig. Auch unter reinem Kohlendioxyd konnten die Arbeiten recht gut ausgeführt werden. Auch an die Reinheit des Pyridins brauchten keine so hohen Anforderungen gestellt zu werden. Das käufliche Pyridin I (Kahlbaum) wurde über Kali aufbewahrt und vor Benutzung destilliert.

Reaktion von Phenyl-quecksilberbromid mit Kupfer.

In einem mit Stickstoff gefüllten Gefäß nach Schlenk wurden 0.5 g Phenyl-quecksilberbromid in 4 ccm Pyridin gelöst und mit 0.8 g Kupfer versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich in wenigen Minuten intensiv gelb-grün, und es schieden sich beträchtliche Mengen Quecksilber, teils als Amalgam, teils als Schlamm, ab. Auch bei wochenlangem Schütteln des zugeschmolzenen Gefäßes traten keine weiteren Veränderungen mehr ein.

Beim Verdünnen der Pyridin-Lösung mit Äther und Durchschütteln mit verd. H₂SO₄ färbte sich die wäßrige Schicht blau; gleichzeitig schied sich Cu₂Br₂ aus. Die abfiltrierte Ätherschicht wurde mit Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum über Schwefelsäure verdunstet. Es blieb ein weißer Rückstand, der nur ganz schwache Beilstein-Reaktion gab. Er schmolz bei 122–123° (Diphenylquecksilber: 125°), Misch-Schmp. 124°. Schmp. des aus Alkohol umkrystallisierten Produktes 125°.

Die Methode der Aufarbeitung, wie sie hierbei eingehalten wurde, hatte verschiedene Mängel, die sie für eine allgemeine Anwendung nicht geeignet erscheinen ließen. Diese Übelstände ließen sich nun dadurch vermeiden, daß man das Pyridin zur Gewinnung der Quecksilberverbindung abdestillierte. Um mit Rücksicht auf die empfindlichen Verbindungen jede stärkere Erwärmung tunlichst zu vermeiden, wurde grundsätzlich stets im Vakuum destilliert. Der Kolben brauchte dabei im Wasserbad nicht über 40° erwärmt zu werden.

²⁰⁾ Die Reindarstellung von Gasen, Stuttgart 1920.

²¹⁾ Z. a. Ch. **141**, 190 [1924].

²²⁾ Nähere Einzelheiten s. Dissertation von K. Wagler, Leipzig 1924, Beiträge zur Kenntnis metallorganischer Verbindungen.

Zur Abtrennung der Diaryl-Hg-Verbindungen wurden zweckmäßig aus dem Destillationsrückstand zunächst die Kupferverbindungen extrahiert. Dabei hat sich kalte, wäßrige Ammoniak-Lösung vorzüglich bewährt. Sie löste alle Cupri- und Cuprosalze, letztere an Luft unter rascher Oxydation, und nur beim Cuprojodid waren etwas größere Mengen Ammoniak nötig. Die Trennung von der Quecksilberverbindung gelang fast quantitativ, wenn man den Kunstgriff anwandte, die festen Massen vorher mit einigen Kubikzentimetern Alkohol zu befeuchten. Die NH_3 -Lösung benetzte dann das feste Produkt, auch wenn es etwas ölige Zersetzungsprodukte enthielt.

Untersuchung des Reaktionsverlaufes an Methyl- und Äthyl-quecksilberhaloiden.

a) Äthyl-quecksilberchlorid: Eine genau abgewogene Menge $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{HgCl}$ wurde in Pyridin der Einwirkung von Kupfer unterworfen. Da das entstehende Quecksilberdiäthyl flüchtig ist, wurde aus der filtrierten Lösung die Hg-Verbindung zusammen mit dem Pyridin nicht im Vakuum, sondern unter Eiskühlung bei gewöhnlichem Druck abdestilliert. Wenn bei 180° nichts mehr überging, wurde das Reaktionsgefäß mit einigen Kubikzentimetern Pyridin ausgespült, dieses durch den schon benutzten Filtrierheber übergedrückt und wieder zur Trockne destilliert. Nach nochmaliger Wiederholung dieses Verfahrens war im Gefäß und im Heber praktisch kein $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mehr enthalten, indem die Pyridin-Dämpfe die höhersiedende Hg-Verbindung (Sdp. 159° , Pyridin 117°) völlig ins Destillat übergetrieben hatten. Der Rückstand im Kolben löste sich in konz. Salpetersäure.

Cu-Bestimmung: Angew. 0.9053 g $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{HgCl} = 3.414$ Millimol. Gef. 0.2699 g $\text{CuO} = 3.392$ Millimol = 99.4% der für quantitative Umsetzung berechneten Menge.

Das Destillat wurde unter Kühlung so lange mit Brom in eiskaltem Pyridin versetzt, bis die Flüssigkeit vom überschüssigen Brom gelb gefärbt war, alsdann wurde das Pyridin abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Kaliumchlorat und Salzsäure gelöst und hierauf das Hg nach Volhard gefällt.

Gef. im Destillat 0.3616 g $\text{HgS} = 1.554$ Millimol = 91.0% der Theorie.

Bei einem zweiten Versuch diente als Vorlage ein Gefäß nach Schlenk, das mit einer reichlichen, genau abgewogenen Menge von frisch sublimiertem HgCl_2 beschickt war. Nachdem die Destillation beendet war, wurde das Gefäß in eine Kältemischung gestellt, evakuiert und zugeschmolzen. Nach 10-stdg. Erhitzen im Wasserbad wurde das Pyridin im Vakuum abdestilliert, der Rückstand wieder mit KClO_3 und HCl gelöst und darauf das Hg wie oben bestimmt.

Angew.	0.9651 g $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{HgCl}$	=	2×1.820 Millimol
Gef.	1.2892 g HgS	=	5.540 Millimol
vorgelegt	1.0240 g HgCl_2	=	3.772 Millimol

Zunahme an Quecksilber: 1.768 Millimol = 97.2% der Theorie.

Mit Rücksicht auf die unvermeidlichen Verluste kann damit eine quantitative Umsetzung als erwiesen angesehen werden.

b) Methyl-quecksilberjodid: Die Versuche konnten fast genau so wie mit dem Äthyl-quecksilberchlorid ausgeführt werden. Da das Dimethyl-quecksilber erheblich leichter flüchtig als die Äthylverbindung ist, wurde mit Eiswasser gekühlt. Bestimmt wurde das in Lösung gegangene, im Destillationsrückstand befindliche Kupfer.

Angew. 0.7348 g $\text{CH}_3\cdot\text{HgJ}$ = 2.145 Millimol

Gef. 0.1735 g CuO = 2.180 Millimol = 101.6% der Theorie.

Zur Bestimmung des im Reaktionsgefäß abgeschiedenen Quecksilbers wurde von dem mehrfach mit Äther ausgespülten und an der Pumpe getrockneten Gefäß der Boden abgesprengt und die Kupfer-Streifen sowie das schlammig abgeschiedene Quecksilber in ein Porzellanschiffchen gebracht. Der Gewichtsverlust, den das Schiffchen beim Ausglühen im Wasserstoff-Strom erlitt, gab die Menge des darin enthaltenen Quecksilbers an.

Angew. 0.9684 g $\text{CH}_3\cdot\text{HgJ}$ = 2×1.414 Millimol.

Gef. 0.2783 g Hg = 1.387 Millimol = 98.1% der Theorie.

Vergleich mit bekannten Symmetrierungsmethoden.

a) Dibenzyl-quecksilber: Die Präparation des $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2)_2\text{Hg}$ nach Wolf²³⁾ lieferte regelmäßig ganz unbefriedigende Ausbeuten (unter 10%). Wenn man die großen Mengen Ätherlösung — allerdings entgegen der Vorschrift — einengte, krystallisierten stark halogen-haltige Produkte aus, die zwischen 90 und 96° statt bei 111° schmolzen. Ban üs²⁴⁾ gibt an, daß es nicht möglich sei, durch Umkrystallisieren das reine $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2)_2\text{Hg}$ zu isolieren. Unseren Beobachtungen zufolge glückt es doch gelegentlich, allerdings scheint das Gelingen von unkontrollierbaren Zufällen abzuhängen. In der Meinung, daß das beim Eintragen des HgCl_2 in die Grignard-Lösung leicht erfolgende Zusammenbacken der Reaktionsmasse die Ausbeutenverringerung bedingte, ließen wir die Einwirkung unter dauerndem Rühren vor sich gehen mit dem Erfolg, daß das gesamte Reaktionsprodukt (27 g aus 30 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$, 5.7 g Mg und 32.1 g HgCl_2), das in 3 Fraktionen isoliert wurde, halogen-haltig war und bereits bei 88—90° schmolz. Während nun 15 g hiervon, mit einer entsprechenden Menge $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{MgCl}$ wieder unter Rühren zur Reaktion gebracht, nur $\frac{3}{4}$ g $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2)_2\text{Hg}$ lieferten, ergab der Rest von 12 g, in der oben beschriebenen Weise unter Luftabschluß in Pyridin mit Cu behandelt, 7.5 g reine Substanz vom Schmp. 111°, was einer Ausbeute von ca. 75% entspricht.

b) Di-[naphthyl-1]-quecksilber: 0.77 g $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{HgBr}$, 7.6 ccm Pyridin und 1.5 g Cu . Der Versuch wurde, wie oben beschrieben, angesetzt; nach kurzer Zeit wurde auch hier die Lösung gelb-grün, und es schied sich Hg ab. Aus der Lösung ließ sich nach der obigen Methodik ein Produkt gewinnen, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol keine Beilstein-Reaktion gab und bei 243—245° schmolz; angegebener Schmelzpunkt des Di-[naphthyl-1]-quecksilbers: 243^{0 25)}.

c) Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-quecksilber: 2.0 g $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{HgCl}$, nach Dimroth²⁶⁾ aus der Lösung des Acetats in verd. Essigsäure leicht durch Fällen mit NaCl erhalten, 10 ccm Pyridin und 1 g Cu . Das Chlorid lieferte im Gegensatz zum Acetat bei Behandlung mit Cu und Aufarbeitung in der geschilderten Weise ohne weiteres ein fast rein weißes Produkt; Ausbeute 1.0 g = 81% d. Th. Schmp. 167—168°, angegeben: 169^{0 27)}.

Molekulargrößen der Benzyl-quecksilber-Verbindungen.

Zunächst wurde am Dibenzylquecksilber eine Molekulargewichts-Bestimmung nach der Siedemethode ausgeführt. Lösungsmittel Alkohol. Mol.-Erhöhung $k = 1.200$.

²³⁾ B. 46, 64 [1913]. ²⁴⁾ C. 1923, III 1265. ²⁵⁾ Otto, A. 147, 168 [1868].

²⁶⁾ vergl. B. 35, 2045 [1902]. ²⁷⁾ Schenk und Michaelis, B. 21, 1502 [1888].

Lösungsmittel: 15.625 g, Stbst.: 0.2699, 0.5252, 0.7097 g, Δ gef. 0.045°, 0.093°, 0.117°, für Nr. 3 ber. 0.142°, Mol.-Gew. gef. 461, 434, 466, ber. 382.8.

Es dauerte nach jedem Substanz-Einwurf 27—35 Min., bis sich alles gelöst hatte. Da gewöhnlich zwischen je zwei Ableesungen nur etwa 5 Min. verstreichen sollen, sind die Messungen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet²⁸⁾. Daraus erklärt sich wohl auch die Abweichung des zweiten Wertes. Nun wurden 0.5034 g HgCl_2 (äquivalent 0.7097 g $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2)_2\text{Hg}$) eingetragen. Bereits nach 7 Min. war die Temperatur konstant.

Lösungsmittel: 15.625 g, Stbst.: 0.5034 g, Δ gef. 0.119°, Δ ber. 6.142°.

Bei Δ ber. ist unveränderte Auflösung des HgCl_2 angenommen. Es fällt auf, daß die Abweichungen der gefundenen Siede-Erhöhen von den berechneten Werten für das Dibenzylquecksilber und das Benzyl-quecksilberchlorid prozentual fast übereinstimmen. Im Apparat hatten sich schließlich 1.2131 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{HgCl}$ gebildet, woraus sich das Mol.-Gew. bei einer Totalerhöhung von 0.236° zu 395 ergab (ber. 327.2).

Zum Vergleich wurde eine Bestimmung an fertigem $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{HgCl}$ ausgeführt.

Lösungsmittel: 15.6 g, Stbst.: 0.3804, 0.7421 g, Δ 0.084°, 0.165°, Mol.-Gew. gef. = 348, 346, ber. 327.2.

Diese Werte weichen von denen der ersten Bestimmung nicht unerheblich ab, doch sind alle Ergebnisse durchweg zu hoch. Hilpert und Grüttner²⁹⁾ berichten, in siedendem Benzol Werte zwischen 230 und 460 gefunden zu haben.

Darstellung neuer Verbindungen.

(Mit Hrn. W. Retter.)

a) Bis-[*o*-nitro-phenyl]-quecksilber: 4.5 g *o*-Nitrophenyl-quecksilberchlorid vom Schmp. 184°, das aus *o*-Nitro-benzol-sulfinsäure³⁰⁾ und HgCl_2 gewonnen war, wurden mit 5.3 g Cu in 30 ccm Pyridin wie oben bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Nach 1-tägigem Stehen unter CO_2 ergab die Aufarbeitung 2.3 g Bis-[*o*-nitro-phenyl]-quecksilber, entspr. 92% d. Th. Aus heißem Alkohol bzw. Aceton umkrystallisiert, schwachgelbe Nadelchen vom Schmp. 206—207° (unkorr.). Leicht löslich in Pyridin, heißem Aceton und Schwefelkohlenstoff, löslich in warmem Äther, Benzol, Chloroform und Alkohol, wenig löslich in Tetrachlorkohlenstoff. Beilstein-Probe negativ. Beim Kochen mit konz. Salzsäure Abspaltung von Nitro-benzol.

Zur Analyse wurde eine N-Bestimmung nach Pregl ausgeführt und außerdem das Hg in bequemer Weise dadurch bestimmt, daß eine Probe in 15—20 ccm Pyridin auf Zusatz von einigen Tropfen rauchender Salzsäure bei Wasserbad-Temperatur mit H_2S alsbald das gesamte Hg als HgS abschied³¹⁾.

3.832 mg Stbst.: 0.214 ccm N (22°, 755 mm). — 0.2035 g Stbst.: 0.1065 g HgS .

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2\text{Hg}$. Ber. N 6.30, Hg 45.0. Gef. N 6.42, Hg 45.1.

b) Bis-[*p*-chlor-phenyl]-quecksilber: Aus 5 g *p*-Chlorphenyl-quecksilberchlorid vom Schmp. 228°, die in analoger Weise aus *p*-Chlorbenzol-sulfinsäure³²⁾ hergestellt waren, 6.5 g Cu und 35 ccm Pyridin

²⁸⁾ vergl. Ostwald-Luther, 3. Aufl., Leipzig 1920, S. 235. ²⁹⁾ B. 47, 188 [1914].

³⁰⁾ Am. Soc. 43, 607 [1921]. Die Sulfinsäure wurde teils aus *o*-Nitro-Benzoldiazoniumchlorid mit H_2SO_4 , teils aus *o*-Nitro-benzolthiochlorid mit Natroulauge dargestellt.

³¹⁾ Zur Prüfung der Methode wurde auch das Quecksilber in einer Diphenyl-quecksilber-Probe auf diese Weise bestimmt.

0.1734 g Stbst.: 0.1145 g HgS . Ber. Hg 56.5. Gef. Hg 56.9.

Sogar das Diäthyl-quecksilber ließ sich in Pyridin, das etwa $\frac{1}{10}$ seines Volums rauchende Salzsäure enthält, mit H_2S bei 90—100° unter praktisch quantitativer Abscheidung des Quecksilbers als HgS zersetzen.

0.4199 g Stbst.: 0.3730 g HgS . Ber. Hg 77.5. Gef. Hg 76.6.

³²⁾ Hanke, Am. Soc. 45, 1326 [1923].

wurden 2.5 g Bis-[*p*-chlor-phenyl]-quecksilber = 81% d. Th. erhalten. Aus heißem Aceton umkrystallisiert, weiße Nadelchen vom Schmp. 242–243° (unkorr.). Leicht löslich in Pyridin und heißem Aceton, ziemlich löslich in warmem Chloroform und Äther.

Hg wurde wie unter a) bestimmt.

0.2045 g Sbst.: 0.1114 g HgS. — $C_{12}H_5Cl_2Hg$. Ber. Hg 47.3. . Gef. Hg 47.0.

c) Bis-[*p*-brom-phenyl]-quecksilber: 6.1 g *p*-Bromphenyl-quecksilberchlorid³²⁾ vom Schmp. 249° ergaben bei Einwirkung von 7.2 g Cu in 40 ccm Pyridin 3.7 g Bis-[*p*-brom-phenyl]-quecksilber, entspr. 92% der Theorie. Aus Aceton umkrystallisiert, ebenfalls weiße Nadelchen vom Schmp. 244–245° (unkorr.). Gleichfalls spielend löslich in Pyridin; wenig löslich in kaltem Aceton und Äther.

5.355, 6.098 mg Sbst.: 5.685, 6.440 mg CO₂, 0.990, 1.030 mg H₂O³³⁾. — 0.2031 g Sbst.: 0.0924 g HgS.

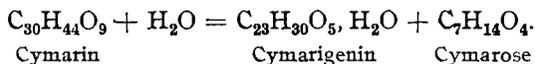
$C_{12}H_5Br_2Hg$. Ber. C 28.08, H 1.57, Hg 39.1. Gef. C 28.96, 28.81, H 2.07, 1.89, Hg 39.2.

277. A. Windaus, G. Reverej und A. Schwieger: Über Cymarin und Strophanthin.

[Aus d. Allgem. chem. Universitäts-Laborat. in Göttingen.]

(Eingegangen am 28. Mai 1925.)

In den Jahren 1914 und 1915 haben Windaus und Hermanns¹⁾ eine chemische Untersuchung des Cymarins begonnen. Das Cymarin ist der wirksame Bestandteil aus der Wurzel und Rinde von *Apocynum cannabinum* und anderen Apocyneen, wie *Apocynum androsemifolium* und *Apocynum venetum*. Außer Husemann²⁾ und Schmiedeberg³⁾ haben sich Finnemore⁴⁾ und Moore⁵⁾ mit der Reindarstellung des Herzgiftes beschäftigt, doch scheint es erst Taub und Fickewirth von den Farbfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.⁶⁾ geglückt zu sein, dieses Ziel zu erreichen. Windaus und Hermanns haben für das von den Elberfelder Farbwerken bereitete Cymarin die Formel $C_{30}H_{44}O_9$ abgeleitet und gefunden, daß es durch verdünnte Säuren in Cymarigenin und Cymarose (wahrscheinlich Digitoxose-methyläther) nach folgender Gleichung zerlegt werde:



Das lufttrockene Cymarigenin soll die Formel $C_{23}H_{30}O_5 + 1\frac{1}{2} H_2O$ besitzen; es gibt ein Monobenzoylderivat $C_{30}H_{36}O_7$, das sich also von einem Cymarigenin $C_{23}H_{32}O_6$ ableitet, und enthält demnach mindestens eine Hydroxylgruppe; zwei weitere Sauerstoffatome gehören einer Lactongruppe an, ein viertes dürfte sich in einer Carbonylgruppe finden, da Cymarigenin Keton-Reaktionen gibt. Wird Cymarigenin mit *n*/₁₀-Lauge aufgespalten und die Alkalisalz-Lösung wieder angesäuert, so fällt nicht Cymarigenin, sondern ein isomeres Lacton, das Iso-cymarigenin, aus⁷⁾.

³³⁾ Diese Analyse verdanken wir der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Flaschenträger.

¹⁾ B. 48, 979 [1915]. ²⁾ A. Pth. 5, 245 [1876]. ³⁾ A. Pth. 16, 161 [1883].

⁴⁾ P. Ch. S. 25, 77 [1909]. ⁵⁾ Soc. 95, 734 [1909]. ⁶⁾ D. R. P. 255537.

⁷⁾ J. Biol. Chem. 61, 387 [1924].