

**26. Georg Sachs und Minna Ott:
Zur Mercurierung aromatischer Sulfide.**

[Aus d. II. Chem. Institut d. Universität in Wien.]
(Eingegangen am 21. Dezember 1925.)

Unter den vielen organischen Körpern, von denen Quecksilberderivate dargestellt worden sind, sind Schwefelverbindungen nur in untergeordnetem Maße vertreten. Außer einer beschränkten Zahl schwefelhaltiger Heterocyclen, dem Thiophen und seinen Derivaten¹⁾ und neuerdings dem Methylenblau²⁾, sind zahlreiche Sulfonsäuren in die entsprechenden Quecksilberderivate übergeführt worden. Die Sulfinsäuren reagieren mit Quecksilberchlorid in der Wärme unter Austritt der schwefelhaltigen Gruppe und Ersatz durch Quecksilber³⁾, die Mercaptane geben Quecksilbermercaptide, die sich bei höherer Temperatur zu Quecksilber und Disulfid, zum Teil auch zu Quecksilbersulfid und Thioäther zersetzen. Hier unterscheiden sich die Thiophenole scharf von ihren Sauerstoff-Homologen, bei denen es überhaupt kaum zur Bildung wahrer Quecksilbersalze, sondern sofort zur Wanderung des Quecksilbers in den Kern kommt. Um diesen unwillkommenen Reaktionsverlauf zu umgehen, wurden an Stelle der Thiophenole Körper mit substituierter Sulfhydrylgruppe, also Thioäther verwendet.

Das Verhalten einer alkylierten Gruppe wurde an der *S*-Methyl-thio-salicylsäure, $C_6H_4(CO_2H)(SCH_3)^2$, untersucht, und zwar wurde nach einer allgemeinen Mercurierungsmethode für aromatische Carbonsäuren ihr Quecksilbersalz für sich erhitzt. Der Vorgang, mittels der Schwefelammonium- und Laugenreaktion verfolgt, ging nicht so leicht und glatt vor sich wie bei der Benzoesäure. Er erfolgt bei der Temperatur von 170^0 , wie sie die Mercurierung der Benzoesäure verlangt⁴⁾, unter teilweisem Schmelzen und unter Gasentwicklung, die bei 230^0 zu Ende gebracht wurde. Das Reaktionsprodukt, mit Äther als violettes, mit metallischem Quecksilber untermischtes Pulver gefällt, war nicht einheitlich. Im Gegensatz zur SCH_3 -Gruppe wird durch die Methoxygruppe an der gleichen Stelle der Eintritt des Quecksilbers bedeutend erleichtert. Der Methyläther der Salicylsäure wird schon in kochendem Wasser mercuriert⁵⁾,

Im Diphenylsulfid, $C_6H_5.S.C_6H_5$, wurde eine arylierte Verbindung mercuriert. Mit dem gleichen Gewichtsteil Quecksilberacetat 6 Stdn. auf 100^0 erhitzt, läßt sich noch immer ein Teil des Quecksilbers als Ion mit Schwefelammonium nachweisen⁶⁾, bei 200^0 findet die Mercurierung unter Bildung unlöslicher Produkte statt, während bei 150^0 neben diesen eine

¹⁾ J. Volhard, A. **267**, 172 [1892]; W. Steinkopf und M. Bauermeister, A. **403**, 50 [1914]; W. Steinkopf, A. **413**, 310 [1917], **424**, 23 [1921]; W. Steinkopf, W. Bielenberg und H. Augertad-Jensen, A. **430**, 41 [1923]; O. Paolini, G. **37**, I 58 [1907]; O. Paolini und B. Silbermann, G. **45**, II 385 [1915].

²⁾ L. Chalkley jun., Am. Soc. **47**, 2055 [1925].

³⁾ W. Peters, B. **38**, 2567 [1905]; M. S. Kharasch und L. Chalkley jun., Am. Soc. **43**, 607 [1921].

⁴⁾ O. Dimroth, B. **35**, 2870 [1902].

⁵⁾ H. Lajoux, Journ. Pharm. Chim. [7] **11**, 279, C. **1917**, I 858; L. Reutter, Schweiz. Apoth.-Zeitung **54**, 126; C. **1916**, II 12.

⁶⁾ O. Dimroth, B. **31**, 2154 [1898], mercuriert Benzol bei 110^0 .

lösliche, krystallisierende Substanz entsteht. Die Mercurierung wurde in siedendem Amylacetat, das neben dem Diphenylsulfid etwas Quecksilberacetat löst, also bei 141–142° ausgeführt. Unter dieser Bedingung wurde — auch hier neben einer großen Menge höher mercurierter Körper — ein einziges Mono-quecksilberacetat $C_6H_5.S.C_6H_4.Hg.CO_2.CH_3$ (I) erhalten und in ihm die *para*-Stelle als Eintrittsort für das Quecksilber festgelegt. Das aus dem Acetat gewonnene Chlorid lieferte mit Ammoniak in völliger Analogie zum Phenyl-quecksilberchlorid⁷⁾ einen Körper der Formel $(C_6H_5.S.C_6H_4.Hg)_2NH_2Cl$ (II). Eine Beeinflussung der komplexbildenden Kraft des Quecksilbers durch den im Molekül vorhandenen Schwefel kam also nicht zum Ausdruck.

Der Phenylester der Thiolessigsäure, $C_6H_5.S.CO.CH_3$, ein Körper mit acylierter Sulphydrylgruppe, zerfällt mit Quecksilberacetat, wie es bereits beim Äthylester festgestellt worden ist⁸⁾, unter Abspaltung der Acetylgruppe. Je nach der Arbeits- und Aufbereitungsweise erhält man Phenylmercapto-quecksilberchlorid $C_6H_5.S.HgCl$ (bzw. $[C_6H_5S]_2Hg.HgCl_2$) oder Quecksilber-phenylmercaptid⁹⁾.

Wenn die seinerzeit gemachte Annahme zu Recht besteht, daß einer derartigen Zersetzung eine Addition des Quecksilbers, unter Vermittlung des Schwefels, vorangeht, so erhebt sich die Frage, warum hier und ebenso bei den Thiophenolen eine Abwanderung des Quecksilbers vom Schwefel in den Kern nicht erfolgt, da doch M. S. Kharasch und J. M. Jacobsohn¹⁰⁾ Beweise dafür erbracht haben, daß die Mercurierung aromatischer Amine von einer intermediären Addition des Quecksilbers an den Stickstoff abhängig ist. Die Erklärung dürfte in der größeren Verwandtschaft des Quecksilbers zum Schwefel gegenüber dem Kohlenstoff liegen, die auch in der Zersetzung organischer Quecksilberverbindungen durch Schwefelwasserstoff zum Ausdruck kommt, ebenso wie die leichte Mercurierbarkeit der Phenole und aromatischen Amine in der Beständigkeit der Kohlenstoff-Quecksilber-Bindung gegenüber Wasser und Ammoniak ihr Gegenstück findet. Daher würde auch die mögliche Bildung eines Additionsproduktes, die ja bei aromatischen Sulfiden erschwert ist¹¹⁾, keine wesentliche Förderung des Mercurierungsvorganges mit sich bringen.

Beschreibung der Versuche.

Mercurierung des Diphenylsulfids.

10 g Diphenylsulfid und 20 g Quecksilberacetat wurden mit 50 g Amylacetat so lange gekocht, bis nach Ablauf von 5 Stdn. eine herausgenommene Probe mit Schwefelammonium keine Schwarzfärbung ergab. Dann wurde vom Ungelösten, bestehend aus 4 g Mercurosalz, heiß filtriert und aus dem Filtrat beim Erkalten ein Körper in der Menge von 2,5 g gewonnen, der bei 120–134° unscharf unter Zersetzung schmolz und nach der Analyse des Rohproduktes in seiner Zusammensetzung einem 2–3-fach mercurierten Körper entsprach.

⁷⁾ L. Pesci, G. **39**, I 150 [1909].

⁸⁾ G. Sachs, B. **54**, 1849 [1921].

⁹⁾ C. Vogt, A. **119**, 146 [1861].

¹⁰⁾ Am. Soc. **43**, 1894 [1921].

¹¹⁾ K. Lederer, B. **47**, 277 [1914].

0.2000 g Sbst.: 0.0434 g BaSO₄, 0.1342 g HgS. — 0.2001 g Sbst.: 0.0777 g BaSO₄, 0.1327 g HgS.

Gef. S 3.07, 3.27, Hg 57.84, 57.19.

Ber. für den Eintritt von 2 Hg: C₁₂H₁₄O₄SHg₂. S 4.53, Hg 56.71.

" " " " " 3 " : C₁₈H₁₈O₆SHg₃. " 3.33, " 62.56.

Beim Nachwaschen und Versetzen des Filtrats mit mehr Amylacetat schied sich aus diesem noch 3 g eines Körpers von ähnlicher Beschaffenheit ab, die bei 130—145° schmolzen und wohl durch nicht mercuriertes Diphenylsulfid oder entstandene Essigsäure bis dahin in Lösung gehalten und bei deren Verdünnung ausgefallen waren.

Die im Vakuum eingeengte Lösung gab, mit Benzol gefällt, weitere 1.5 g vom Schmp. 133—155° unter geringer Zersetzung, sie hatten etwa die gleiche Zusammensetzung wie der erste Niederschlag und waren wie dieser ein Gemisch.

0.1981 g Sbst.: 0.0438 g BaSO₄, 0.1360 g HgS. — Gef. S 3.04, Hg 54.18.

Erst nach Entfernung dieser höheren Mercurierungsprodukte wurde beim Einengen im Vakuum der gesuchte, einfach mercurierte Körper in warzenförmigen Krystallaggregaten vom scharfen Schmp. 138° und in einer Menge von 2.5 g erhalten. Das Filtrat gab beim Versetzen mit Petroläther ein Öl, das, mit Benzol zur Krystallisation gebracht und dann mit Wasser aus Eisessig gefällt, noch 1 g der gleichen Krystalle lieferte. Die Substanz ließ sich aus Alkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Ligroin umkrystallisieren und gab aus Ligroin Nadeln vom Schmp. 148° (I).

0.1703 g Sbst.: 0.2409 g CO₂, 0.0404 g H₂O, 0.0762 g Hg. — 0.1952 g Sbst.: 0.2773 g CO₂, 0.0478 g H₂O, 0.0867 g Hg. — 0.1650 g Sbst.: 0.0825 g BaSO₄. — 0.1615 g Sbst.: 0.0872 g BaSO₄.

C₁₄H₁₂O₂SHg. Ber. C 37.77, H 2.72, Hg 45.10, S 7.21.

Gef. „ 38.59, 38.75, „ 2.66, 2.74, „ 44.72, 44.42, „ 6.87, 7.41.

Aus dem Filtrat, das hauptsächlich aus unverbrauchtem Diphenylsulfid bestand und organische Quecksilberverbindungen in Lösung enthielt, wurden nach Entfernung einiger höherer Mercurierungsprodukte durch alkoholisches Ammoniak und Benzol noch etwa 0.5 g des beschriebenen Körpers beim Verdunsten gewonnen.

Stellungsnachweis des Quecksilbers im Phenylmercapto-phenyl-quecksilberacetat.

Der Stellungsnachweis wurde durch Ersatz des Quecksilbers durch die Nitrogruppe mittels Salpetersäure nach der Methode von M. E. Hanke¹²⁾ durchgeführt, wobei gleichzeitig eine Oxydation des Sulfids zum Sulfonyl durch die Einwirkung der Salpetersäure erhofft wurde. 0.5 g der Quecksilberverbindung wurden in 7 g 65-proz. Salpetersäure nach und nach unter schwacher Erwärmung eingetragen. Jede frische Partie löste sich mit einer roten Farbe, die rasch in Gelb umschlug und nur gegen Schluß der Operation bestehen blieb. Dann wurde das Gemisch stärker angewärmt und schließlich 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade stehengelassen, von dem ausgeschiedenen Öl abgossen und mit Äther ausgeschüttelt. Sowohl das Öl wie der Äther-Rückstand wurden zur Völlendung der Oxydation 1/4 Stde. mit einem Gemisch von 1/2 g konz. Schwefelsäure, 1 g Wasser und 0.4 g Kaliumbichromat gekocht. Bei der weiteren Aufarbeitung wurde neben einer überwiegenden Menge höher schmelzender Produkte durch Fällen der schwefelsauren Lösung des Äther-Rückstandes mit Wasser und Aufnehmen

¹²⁾ Am. Soc. 45, 1321 [1923].

der in Alkohol löslichsten Teile mit Äther 0.02 g eines Körpers gewonnen, der nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äther bei 131.5—134.5° schmolz. Der Stickstoffgehalt entsprach einem Mononitro-diphenylsulfon.

5.475 mg Sbst.: 0.255 ccm N (18°, 742 mm). — $C_{12}H_9O_4NS$. Ber. N 5.32. Gef. N 5.33.

Um die Möglichkeit auszuschalten, daß die Salpetersäure zunächst das Quecksilber aus dem Diphenylsulfid herausgespalten und erst dann die entmercurierte Verbindung nitriert habe, wurde Diphenylsulfid unter Einhaltung der gleichen Bedingungen bei Gegenwart von Quecksilberacetat mit Salpetersäure behandelt. Zwar traten auch hier Nitrierungsprodukte auf, aber der ganze Reaktionsverlauf unterschied sich wesentlich von dem vorigen. Die bei der Einwirkung der Salpetersäure eingetretene Rotfärbung unterblieb hier vollständig, und die Endfraktionen zeigten erhöhte Löslichkeit und durchwegs tieferen Schmelzpunkt.

Da als Eintrittsort des Quecksilbers lediglich die *ortho*- und *para*-Stellung zum Schwefel in Betracht kam, wurde sowohl das *o*- wie das *p*-Nitro-diphenylsulfon nach F. Ullmann und G. Pasdermadjian¹³⁾ dargestellt und durch Misch-Schmelzpunkt mit dem erhaltenen Körper verglichen.

o-Nitro-diphenylsulfon: Schmp. 147°, Misch-Schmp. 128—130°.

p-Nitro-diphenylsulfon: Schmp. 143°, Misch-Schmp. 140°.

Dadurch erscheint die *para*-Stellung des Quecksilber-Restes erwiesen.

p-Phenylmercapto-phenyl-quecksilberchlorid.

Das Chlorid wurde aus der Lösung des Acetats in Methylalkohol mit Chlorcalcium gefällt. Die Ausbeute war quantitativ; der Schmp. 181° änderte sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol nicht.

0.1801 g Sbst.: 0.0630 g AgCl, 0.0855 g Hg.

$C_{12}H_9ClSHg$. Ber. Cl 8.42, Hg 47.62. Gef. Cl 8.66, Hg 47.50.

Aminverbindung des Chlorids (II).

Eine heiße Lösung von 0.4 g des Chlorids in Alkohol wurde mit gasförmigem Ammoniak gesättigt und im Ammoniak-Strom erkalten gelassen. Der feinkrystallinische Niederschlag, 0.19 g, wurde mit alkoholischem Ammoniak gut gewaschen. Schmp. 164—170° (unter geringer Zersetzung).

5.818 mg Sbst.: 0.103 ccm N (27°, 747 mm). — 7.298 mg Sbst.: 0.120 ccm N (25°, 753 mm). — 0.1743 g Sbst.: 0.0356 g AgCl, 0.0855 g Hg.

$C_{24}H_{20}NClS_2Hg_2$. Ber. N 1.70, Cl 4.31, Hg 48.75. Gef. N 1.97, 1.87, Cl 5.05, Hg 49.05.

Phenylester der Thiolessigsäure

(Phenyl-acetyl-sulfid), $C_6H_5.S.CO.CH_3$, und Quecksilberacetat.

1.1 g Quecksilberacetat wurden in Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser und Essigsäure gelöst und kochend mit 0.5 g Phenyl-acetyl-sulfid versetzt. Sobald sich die Lösung zu trüben begann, wurde das Erhitzen abgebrochen, filtriert und mit Wasser und Kochsalz versetzt. Es fielen 0.8 g Phenylmercapto-quecksilberchlorid aus, die aus Benzol umkrystallisiert wurden.

0.1613 g Sbst. 0.0691 g AgCl. C_6H_5ClSHg . Ber. Cl 10.27. Gef. Cl 10.60.

¹³⁾ B. 34, 1155 [1901].

1.5 g Quecksilberacetat wurden in wenig Wasser gelöst und nach Zusatz von 1 g Phenyl-acetyl-sulfid aufgekocht. Es schied sich ein weißer bis gelblicher Körper ab, der, nach Wasserzusatz filtriert, 1.4 g betrug. Eine weitere Menge davon wurde bei Neutralisation der gebildeten Essigsäure mit Lauge in unreinem Zustand gefällt. Der Körper zeigte, mehrmals aus Essigester umkrystallisiert, den Schmelzpunkt des Quecksilber phenylmercaptids.

0.1922 g Sbst.: 0.2169 g BaSO₄, 0.1062 g HgS.

C₁₂H₁₀S₂Hg. Ber. S 15.31, Hg 47.89. Gef. S 15.50, Hg 47.65.

27. K. Feist und W. Awe:

Über die Trimethyläther-gallocalbonsäure.

Aus d. Pharmazent.-chem. Institut d. Universität Göttingen.
(Eingegangen am 24. Dezember 1925.)

Der Schmelzpunkt der Trimethyläther-gallocalbonsäure war bei von verschiedenen Darstellungen stammenden Präparaten abweichend gefunden worden. Die zuerst aus Gallussäure¹⁾ gewonnene Verbindung schmolz bei 195°. Bei einer späteren²⁾ Darstellung aus Gallussäure zeigte die Verbindung einen Schmelzpunkt von 186–187° und, aus Pyrogallol-carbonsäure gewonnen, einen Schmelzpunkt von 176–177°.

Diese Zahlen änderten sich auch nach vielfachem Umkrystallisieren nicht, so daß an die Möglichkeit zweier isomerer Formen gedacht wurde. Die Arbeit mußte 1914, als die analytischen Daten nur unvollkommen vorlagen, abgebrochen werden. Es war infolgedessen gesagt worden: „Worauf die Verschiedenheit der Schmelzpunkte und deren Abweichung von der früher gefundenen Zahl (195°) beruht, bleibt noch zu ermitteln.“ Die Untersuchungen waren im Zusammenhang mit einer anderen Arbeit im Gange, als Hr. Prof. Prager, Redakteur der IV. Auflage von Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, die Anfrage richtete, ob eine der Schmelzpunktangaben jetzt als die richtige bezeichnet werden könne. Wir möchten daher heute über diese Versuche berichten.

Der Weg der Herstellung war der gleiche, wie er früher beschrieben wurde. Die vollständige Methylierung der Säuren ist nur mit Hilfe von Diazo-methan erreichbar. Dieses wurde, um Verunreinigungen auszuschließen, mit aller Sorgfalt rektifiziert (Dephlegmator). Die dabei zunächst erhaltenen Dimethylester der methylierten Säuren, die noch nicht beschrieben waren, wurden ebenfalls untersucht. Der Schmelzpunkt beider Ester lag bei 35–36° (korrigiert), ebenso ihr Misch-Schmelzpunkt. Die aus den Estern bereiteten freien Säuren wurden vielfach aus heißem Wasser, z. T. unter Zusatz von Tierkohle, umkrystallisiert und dann ihr Schmelzpunkt bestimmt. Er lag übereinstimmend und konstant bei 189–190° (korrigiert). Ihr Misch-Schmelzpunkt war der gleiche. Er kommt also dem der aus Gallussäure gewonnenen Trimethyläther-gallocalbonsäure³⁾ (186–187°, uncorr.)

¹⁾ K. Feist, Ar. 245, 620 [1907]

²⁾ K. Feist und G. Sandstede, Ar. 256, 28 [1918]

³⁾ Dieselben, Ar. 256, 30 [1918]