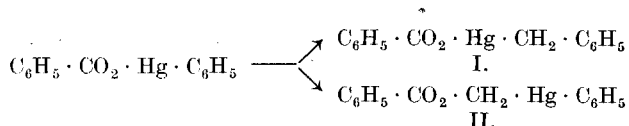


1. Paul Pfeiffer und Herbert Jäger: Über eine neue Klasse aromatischer Quecksilberverbindungen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn a. Rh.]
(Eingegangen am 25. Dezember 1945.)

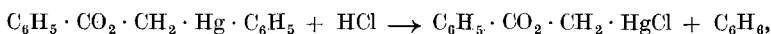
Als wir zu Konstitutionsbestimmungszwecken auf das Phenylquecksilbersalz der Salicylsäure Diazomethan einwirken ließen, trat eine unerwartete Reaktion ein, die uns veranlaßte, zunächst einmal das Verhalten des Phenylquecksilbersalzes der Benzoesäure gegen Diazomethan näher zu studieren. Wir erhielten, in allerdings schlechter Ausbeute, eine Verbindung, die sich in ihrer Zusammensetzung von der Ausgangsverbindung dadurch unterschied, daß die Gruppe CH_2 in das Molekül eingetreten war.

Für die neue Verbindung, die in farblosen Nadelchen vom Schmp. 80° kristallisiert, kommen offenbar die beiden Formeln I und II in Betracht,



indem sich die Methylengruppe entweder zwischen dem Quecksilber und dem Phenylrest oder aber zwischen dem Quecksilber und dem mit ihm verbundenen Sauerstoff einschleibt.

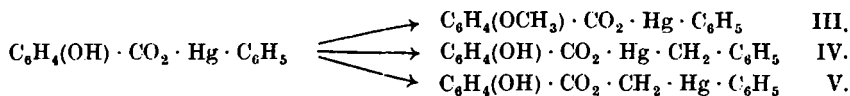
Eine Verbindung der Formel I ließ sich leicht eindeutig aus Benzylquecksilberbromid und Silberbenzoat synthetisieren; sie kristallisiert in farblosen Blättchen vom Schmp. 76° . Durch Salzsäure wird sie ganz normal in Benzylquecksilberchlorid und Benzoesäure gespalten. Sie ist grundverschieden von unserer Methylenverbindung, mit der sie eine Schmelzpunktserniedrigung von etwa 20° gibt. Der Methylenverbindung wird also die Formel II zukommen, in bester Übereinstimmung mit der Tatsache, daß beim vorsichtigen Behandeln der Verbindung mit Salzsäure bei 40° der am Quecksilber sitzende Phenylrest abgespalten und durch Chlor ersetzt wird:



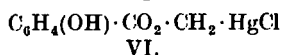
entsprechend dem Übergang von Diphenylquecksilber mit Salzsäure in Quecksilberchlorid und Benzol.

Der Reaktion des benzoesauren Phenylquecksilbers entspricht nun ganz das Verhalten der Salicylsäureverbindung des Phenylquecksilbers gegen Diazo-

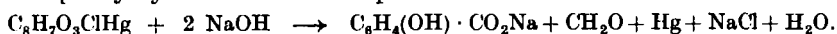
methan. Wiederum wird eine Methylengruppe eingebaut, die in diesem Falle drei verschiedene Stellungen einnehmen kann:



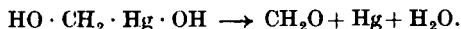
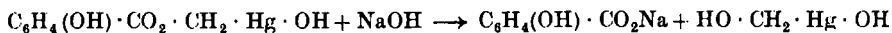
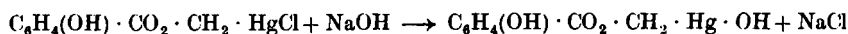
Formel III kommt für unsere Verbindung nicht in Betracht, da sich das Phenylquecksilbersalz der Methylsalicylsäure (farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 98°) als verschieden von der Methylenverbindung erwies, die in farblosen Nadeln vom Schmp. 106° krystallisiert. Auch fanden wir, daß das Phenylquecksilbersalz der Methylsalicylsäure ebenso mit Diazomethan reagiert wie das Salicylat selbst; das Reaktionsprodukt bildet farblose Nadeln vom Schmp. 76°. Die Formel IV ließ sich ebenfalls leicht ausschließen; die aus Benzylquecksilberbromid und Silbersalicylat synthetisierte Verbindung dieser Formel (Schmp. 82°) war mit unserer Methylenverbindung nicht identisch, der wir also die Formel V geben müssen. Bei dieser Methylenverbindung läßt sich wiederum der am Quecksilber haftende Phenylrest leicht durch Chlor ersetzen, wobei die in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 134° krystallisierende Verbindung VI



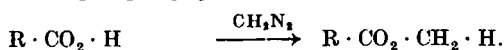
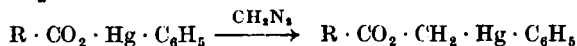
entsteht¹⁾. Schüttelt man die Chlorverbindungen mit 10-proz. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur, so tritt völlige Spaltung ein, wobei vor allem Formaldehyd und freies Quecksilber entstehen. Der Formaldehyd ließ sich leicht als Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 156° identifizieren:



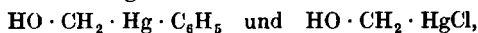
Der Mechanismus der Reaktion ist vermutlich der folgende:



Wahrscheinlich gilt die von uns untersuchte Reaktion der Phenylquecksilbersalze der Benzoesäure und Salicylsäure mit Diazomethan ganz allgemein für Arylquecksilbersalze von Carbonsäuren. Sie läßt sich im übrigen ganz der Einwirkung von Diazomethan auf die Carbonsäuren selbst – Einschiebung von CH₂ zwischen CO₂ und H – an die Seite stellen:



Die Grundstoffe unserer Methylenverbindungen sind die hydroxylierten Methylquecksilberverbindungen



deren Synthese noch aussteht.

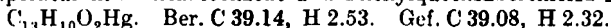
¹⁾ Benzylquecksilbersalicylat gibt mit Salzsäure Benzylquecksilberchlorid vom Schmp. 104° und Salicylsäure.

Beschreibung der Versuche²⁾.

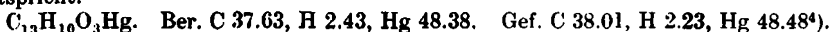
1) **Phenylquecksilberhydroxyd**: Die einzelnen Phenylquecksilbersalze wurden im allgemeinen über das Phenylquecksilberhydroxyd erhalten. Diese Verbindung läßt sich bequem durch Einwirkung von Methylalkohol. Kalilauge auf das käufliche Acetat der Reihe darstellen. Aus Alkohol farblose Krystalle, die unter vorhergehendem Erweichen bei 216° schmelzen. 100 ccm Wasser lösen bei Zimmertemp. 1.2 g, 100 ccm 5-proz. Kalilauge 0.86 g, 100 ccm 5-proz. Kalilauge nach Zusatz von 6 ccm Dioxan (zur Benetzung der Quecksilberverbindung) 0.89 g Hydroxyd.

2) **Phenylquecksilberbenzoat**: Man filtriert eine heiße Lösung von 2.9 g Phenylquecksilberhydroxyd in 75 ccm Wasser in die heiße Lösung von 1.2 g Benzoesäure in 50 ccm Wasser, saugt den farblosen Niederschlag ab und kristallisiert ihn aus Propylalkohol um. Das Salz läßt sich auch aus Phenylquecksilberacetat und Benzoesäure darstellen.

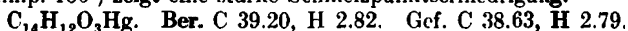
Farblose, schimmernde Blättchen, die bei 96° schmelzen. Leicht löslich in Benzol, Äther, Dioxan und Aceton. Wird durch eine wäbr. Natriumchloridlösung schon bei gewöhnl. Temperatur in Natriumbenzoat und Phenylquecksilberchlorid zerlegt.



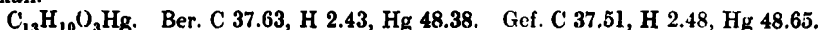
3) **Phenylquecksilbersalicylat³⁾**: Man filtriert die heiße Lösung von 1.5 g Phenylquecksilberhydroxyd in 75 ccm Wasser in die heiße Lösung von 0.7 g Salicylsäure in der gleichen Menge Wasser, saugt den kristallinen Niederschlag ab, trocknet ihn bei 70° und kristallisiert ihn aus Methylalkohol um. Ausb. 1.5 g. Löslich in Alkohol und Benzol, leicht löslich in Aceton. Eisenchlorid färbt die wäbr.-alkohol. Lösung tiefviolett. Gibt man zur wäbr.-alkohol. Lösung des Salicylats eine wäbr. Natriumchloridlösung, so scheidet sich bald in reichlicher Menge Phenylquecksilberchlorid ab. Schüttelt man eine Lösung des Salicylats in wenig Dioxan mit 5-proz. wäbr. Kalilauge, so bildet sich ein Niederschlag von Phenylquecksilberhydroxyd; die Umsetzung ist quantitativ. Es bleibt soviel Hydroxyd in der Lösung, wie seiner Löslichkeit im betreffenden Medium entspricht.



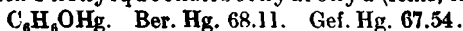
4) **Phenylquecksilber-methylsalicylat**: Man versetzt eine heiße, filtrierte Lösung von 3 g Phenylquecksilberhydroxyd in 150 ccm Wasser mit einer Lösung von 1.5 g Methylsalicylsäure in 50 ccm 50-proz. Methylalkohol und filtriert den Niederschlag ab. Glänzende, farblose Blättchen aus Methylalkohol, Schmp. 98°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr schwer löslich in Äther. Die Mischung der Verbindung mit dem isomeren Einwirkungsprodukt von Diazomethan auf Phenylquecksilbersalicylat (Schmp. 106°) zeigt eine starke Schmelzpunktserniedrigung.



5) **Phenylquecksilber-m-oxy-benzoat**: Darstellung wie üblich (s. unter 2 u. 3). Aus Propylalkohol farblose, spießartige Krystalle, die sich bei 250° zu zersetzen beginnen. Kaum löslich in Äther, Petroläther und Benzol, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Dioxan.



Das Salz wird durch Natronlauge wie auch durch Natriumchlorid gespalten. Mit Natronlauge bildet sich Phenylquecksilberhydroxyd (feine, farblose Nadelchen).



²⁾ Einige Verbindungen sind von Frl. B. Staskiewicz hergestellt worden; sie sind durch ein Kreuzchen +) gekennzeichnet. Unter den beschriebenen Verbindungen finden sich auch solche, die im theoret. Teil nicht erwähnt worden sind.

³⁾ Siehe hierzu das Engl. Patent der I.G. Farbenindustrie A.G. 329987.

⁴⁾ Zur Durchführung der Quecksilberbestimmungen zerstört man etwa 0.3 g Subst. unter Erwärmen mit 2 g Kaliumpermanganat, 20 ccm konz. Schwefelsäure und 10 ccm Wasser, reduziert das überschüss. Permanganat mit Oxalsäure und fällt das Quecksilber als Schwefelsulfid aus.

6) Phenylquecksilber-*p*-oxy-benzoat: Darstellung wie unter 2 und 3. Aus Alkohol farblose, derbe Krystalle vom Schmp. 194°. Sehr schwer löslich in Benzol und Äther, leicht löslich in Dioxan und Aceton. Die Reaktion des Salzes gegen eine wäßr. Natriumchloridlösung und gegen Alkalilauge entspricht ganz dem Verhalten der isomeren *o*- und *m*-Verbindung.

$C_{13}H_{10}O_3Hg$. Ber. C 37.63, H 2.43, Hg 48.38. Gef. C 36.90, H 2.53, Hg 47.72.

7) Phenylquecksilberanisat: Man gibt die heiße Lösung von 3 g Phenylquecksilberhydroxyd in 150 ccm Wasser in die heiße Lösung von 1.5 g Anissäure in 200 ccm 25-proz. Propylalkohol, läßt erkalten und krystallisiert den Niederschlag aus Methylalkohol um. Lange, federförmige Nadeln vom Schmp. 138.5°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Dioxan, schwerer löslich in Benzol, fast unlöslich in Äther. Eine wäßr. Natriumchloridlösung spaltet das Anisat sofort unter Bildung von Phenylquecksilberchlorid.

$C_{14}H_{12}O_3Hg$. Ber. C 39.18, H 2.82. Gef. C 39.31, H 2.84.

8) Phenylquecksilberphthalat⁺): Man versetzt eine heiße, filtrierte Lösung von 6 g Phenylquecksilberhydroxyd in 300 ccm Wasser mit einer Lösung von 1.7 g Phthalsäure in 20 ccm Methanol, filtriert den Niederschlag ab, löst ihn unter Erwärmen in Dioxan und gibt solange Methanol hinzu, bis eine Trübung entsteht. Dann kocht man kurz auf und läßt langsam erkalten. Farblose Nadeln vom Schmp. 214°. Rohausb. fast quantitativ. Nach der Analyse liegt das neutrale Salz der Phthalsäure vor; ein saures Salz der Reihe darzustellen gelang nicht. Durch wäßr. Natriumchloridlösung, wie auch durch 5-proz. Kalilauge wird das Phthalat aufgespalten.

$C_{20}H_{14}O_4Hg_2$. Ber. C 33.38, H 1.96, Hg 55.81. Gef. C 33.50, H 2.59, Hg 55.63.

9) Phenylquecksilber - anisalacetophenonsulfonat⁺): Man versetzt eine heiße Lösung von 3 g Phenylquecksilberhydroxyd in 150 ccm Wasser mit einer Lösung von 3.2 g Anisalacetophenonsulfonsäure⁵⁾ in 30 ccm Wasser und krystallisiert den blaßgelben Niederschlag aus Eisessig um. Gelbliche, glänzende Nadeln vom Schmp. 210°; Rohausb. etwa 5 g. Versetzt man eine Eisessiglösung des Sulfonats mit einer wäßr. Natriumchloridlösung, so fällt sofort Phenylquecksilberchlorid vom Schmp. 250° aus; auch beim Schütteln des festen Stoffs mit 5-proz. wäßr. Kalilauge tritt weitgehende Spaltung ein.

$C_{22}H_{18}O_5SHg$. Ber. S 5.38, Hg 33.74. Gef. S 5.42, Hg 34.01.

10) Benzylquecksilberbenzoat⁺): Man versetzt ein Gemisch von 3.7 g Benzylquecksilberbromid⁶⁾ und 2.3 g Silberbenzoat mit 50 ccm Methanol, erwärmt vorsichtig auf dem Wasserbad, filtriert das abgeschiedene Bromsilber heiß ab und läßt das Filtrat erkalten. Ausscheidung des Benzoats in farblosen, schimmernden Blättchen, die bei 76° schmelzen. Rohausb. etwa 4 g. Mit dem isomeren Benzoessäureester des Oxymethyl-phenyl-quecksilbers vom Schmp. 80° (s. u.) gibt die Verbindung eine Schmelzpunkts-Erniedrigung von etwa 26°. Versetzt man die Lösung des Benzoats in heißem Methylalkohol mit konz. Salzsäure, so fällt sofort Benzylquecksilberchlorid vom Schmp. 104° aus. Im Filtrat ist freie Benzoessäure vom Schmp. 120° vorhanden.

$C_{14}H_{12}O_2Hg$. Ber. Hg 48.64. Gef. Hg 48.97.

11) Benzylquecksilbersalicylat⁺): Man erwärmt eine Lösung von 3.7 g Benzylquecksilberbromid in 50 ccm Methanol vorsichtig auf dem Wasserbad mit 2.4 g Silbersalicylat, filtriert vom Bromsilber ab und läßt das Filtrat erkalten. Farblose, glänzende Nadeln, die nach dem Umkrystalli-

⁵⁾ Über die Darstellung der Sulfonsäure s. P. Pfeiffer u. P. A. Negreanu, B. 50, 1470 [1917].

⁶⁾ Dargestellt aus Dibenzylquecksilber und Quecksilberbromid; Schmp. 119°.

sieren aus Methanol bei 82° schmelzen. Rohausb. 4 g. Durch konz. Salzsäure Spaltung in Benzylquecksilberchlorid (Schmp. 104°) und Salicylsäure (Schmp. 156°)

$C_{14}H_{12}O_3Hg$. Ber. Hg 46.83. Gef. Hg 47.19.

12) Benzoessäureester des Oxymethyl-phenyl-quecksilbers: Man trägt 4 g feingepulvertes Phenylquecksilberbenzoat in 100 ccm äther. Diazomethanlösung aus 4.1 g Nitrosomethylharnstoff ein. Es tritt heftige Stickstoffentwicklung auf. Man läßt 24 Stdn. stehen, kocht die hellgelbe Aufschlammung noch 3 Stdn. unter Rückfluß, filtriert und dampft den Äther auf dem Wasserbad ab. Es hinterbleibt ein nicht erstarrendes gelbes Öl, das man mit dem etwa doppelten Vol. Propylalkohol versetzt. Man erwärmt, fügt zur Lösung bis zur beginnenden Trübung Wasser, erwärmt erneut, bis die Trübung verschwunden ist, und läßt zur Krystallisation stehen. Farblose, stickstofffreie Nadelchen, die nach dem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol bei 80° schmelzen. Ausbeute schlecht.

$C_{14}H_{12}O_2Hg$. Ber. C 40.70, H 2.92. Gef. C 40.48, H 2.82.

Erwärmt man 1 g der Verbindung etwa 1 Stde. auf dem Wasserbad mit 10 ccm 10-proz. Natronlauge, filtriert vom ausgeschiedenen Quecksilber ab, dampft das Filtrat zur Hälfte ein, gibt Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion hinzu, schüttelt 2-mal mit Äther aus und dampft den Äther ab, so hinterbleibt freie Benzoessäure; Schmp. aus Wasser 120.5°.

13) Benzoessäureester des Oxymethyl-chlor-quecksilbers: Man fügt zu einer Lösung von 0.4 g des Benzoessäureesters des Oxymethyl-phenyl-quecksilbers in 10 ccm Methylalkohol 5 ccm konz. Salzsäure, erwärmt 10 Min. auf etwa 40° und verdünnt mit 20 ccm Wasser. Es entsteht eine krystallinische Fällung, die man, um weitere Veränderungen durch die Salzsäure zu vermeiden, sofort abfiltriert, mit Wasser auswäscht und 2-mal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Feine, farblose Nadelchen vom Schmp. 68°. Leicht löslich in Alkohol, Dioxan und Pyridin, praktisch unlöslich in Wasser und Petroläther. Beim Erwärmen mit Alkohol tritt Zersetzung unter Abscheidung von Quecksilber ein. Chlorhaltig.

$C_8H_7O_2ClHg$. Ber. C 25.86, H 1.89. Gef. C 26.05, H 1.77.

14) Salicylsäureester des Oxymethyl-phenyl-quecksilbers: Man trägt 4.1 g feingepulvertes Phenylquecksilbersalicylat in 100 ccm einer äther. Diazomethanlösung aus 4.1 g Nitrosomethylharnstoff ein. Es erfolgt starke Stickstoffentwicklung. Man läßt 24 Stdn. stehen, kocht die hellgelbe Aufschlammung noch 3 Stdn. unter Rückfluß, filtriert und dampft das äther. Filtrat ein. Es hinterbleibt ein gelbes Öl, das man in Propylalkohol löst. Läßt man die Lösung langsam verdunsten, so krystallisieren feine, farblose Nadeln aus. Aus Äthylalkohol Schmp. 106°; Ausbeute schlecht. Die kalte, wäBr.-alkohol. Lösung der Methylenverbindung gibt auf Zusatz einer wäBr. Natriumchloridlösung keine Fällung, im Gegensatz zum Verhalten des Phenylquecksilbersalicylats; auch die Eisenchlorid-Reaktion bleibt aus. Im Tageslicht färbt sich die Verbindung allmählich grau. Stickstofffrei:

$C_{14}H_{12}O_3Hg$. Ber. C 39.18, H 2.82, Hg 46.82. Gef. C 39.07, H 2.97, Hg 46.84.

Spaltung mit Kalilauge: Man löst 0.9 g der Verbindung unter Erwärmen in 20 ccm Alkohol, gibt 6 ccm 10-proz. Kalilauge hinzu und erwärmt 5 Stdn. auf dem Wasserbad. Es scheiden sich dann kleine Tröpfchen von Quecksilber aus, die abfiltriert werden. Das heiße Filtrat gibt beim Erkalten einen farblosen, krystallin. Niederschlag. Lange, farblose Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 127°. Es liegt nach Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt und Analyse Diphenylquecksilber vor.

$C_{12}H_{10}Hg$. Ber. C 40.59, H 2.84, Hg 56.58.

Gef. C 40.77, H 2.92, Hg 56.41 (mit NH_4SCN).

Das alkal. Filtrat des Diphenylquecksilbers gibt nach dem Einengen und Ansäuern mit Salzsäure farblose Nadeln von Salicylsäure (Schmp. 156.5°).

15) Salicylsäureester des Oxymethyl-chlor-quecksilbers: Man versetzt eine Lösung von 0.5 g der unter 14) beschriebenen Verbindung mit 3 ccm konz. Salzsäure, schüttelt gut durch, gibt 5 ccm Wasser hinzu und saugt den Niederschlag ab. Aus Alkohol lange, farblose Nadeln, die bei 134° schmelzen; schwer löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung gibt die Eisenchlorid-Reaktion auf phenolisches Hydroxyl.

$C_8H_7O_3ClHg$. Ber. C 24.80, H 1.81, Cl 9.16. Gef. C 24.97, H 1.79, Cl 8.91.

Verhalten gegen Natronlauge: Schüttelt man die Verbindung etwa 5 Min. bei gewöhnl. Temp. mit 10-proz. Natronlauge, so tritt völlige Zersetzung ein. Es scheidet sich fein verteiltes Quecksilber ab; außerdem lassen sich als Spaltungsprodukte Salicylsäure und Formaldehyd nachweisen.

Zum Nachweis des Formaldehyds filtriert man vom Quecksilber ab, säuert mit Salzsäure an und gibt auf 1 g der Verbindung 50 ccm einer Lösung von salzsaurem 2.4-Dinitrophenylhydrazin (hergestellt durch Lösen von 0.05 g des Hydrazins unter Erwärmen in 10 ccm konz. Salzsäure und Auffüllen mit Wasser auf 50 ccm) hinzu. Dann erwärmt man das Gemisch 2 Min. auf 70—80° und läßt erkalten. Das Dinitrophenylhydrazon des Formaldehyds krystallisiert so in langen, gelben Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 156° schmelzen und mit dem aus käuflichem Formaldehyd dargestellten Hydrazon keine Schmelzpunkts-Erniedrigung geben.

16) Methylsalicylsäureester des Oxymethyl-phenyl-quecksilbers: Man versetzt eine äther. Diazomethanlösung aus 4 g Nitrosomethylharnstoff unter Umschütteln und Eiskühlung mit 4 g Phenylquecksilbermethylsalicylat in wenig Dioxan. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung scheidet sich ein hellgelber, amorpher Niederschlag aus, den man abfiltriert. Im Filtrat hinterbleibt nach dem Abdampfen ein hellgelbes, nicht erstarrendes Öl. Man löst es in der etwa doppelten Menge Propylalkohol und versetzt die Lösung unter Umschütteln tropfenweise mit Wasser, bis eine Trübung entsteht. Dann erwärmt man, bis die Trübung verschwunden ist, und läßt langsam erkalten. Es scheiden sich farblose Nadeln aus, die aus Methanol umkrystallisiert werden. Schmp. 76°; Ausbeute schlecht.

$C_{13}H_{14}O_3Hg$. Ber. C 40.65, H 3.18. Gef. C 40.71, H 3.67.

Spaltung mit Salzsäure: Man versetzt eine Lösung von 0.5 g der Verbindung in 10 ccm Methanol mit 5 ccm konz. Salzsäure und erwärmt vorsichtig. Es scheidet sich Quecksilber ab, gleichzeitig tritt Benzolgeruch auf. Man filtriert, engt die Lösung auf dem Wasserbad auf etwa die Hälfte ein und läßt erkalten. Abscheidung blaßbrauner Blättchen, die beim Umkrystallisieren aus Methanol farblos werden. Schmp. 98°. Nach Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt und Analyse liegt Methylsalicylsäure vor.

$C_9H_8O_3$. Ber. C 63.15, H 5.30. Gef. C 63.06, H 5.83.