

MERCURIERUNG AROMATISCHER AMINE*

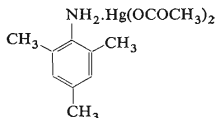
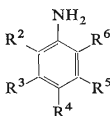
J. ARIENT und J. PODSTATÁ

Forschungsinstitut für organische Synthesen, 530 00 Pardubice - Rybitví

Eingegangen am 19. Juni 1973

Durch direkte Mercurierung von Anilin, *o*-*m*- und *p*-Toluidin, 2,4- und 2,5-Dimethylanilin, 2,4,6-Trimethylanilin und 2,3,5,6-Tetramethylanilin wurden ihre Mono- und Dimercuriderivate bereitete, deren Konstitution anhand des gegenseitigen chromatographischen Vergleiches bestimmt wurde.

Zur Bereitung von Mercuriderivaten aromatischer Amine, die in letzter Zeit als Zwischenprodukte zur Herstellung einiger Spezialfarbstoffe Anwendung finden, ist die direkte Mercurierung der technologisch gangbarste Weg. Dabei entstehen aber Gemische der Mono- und Dimercuriverbindungen, die meist nicht trennbar sind¹. Die in der Literatur beschriebene direkte Mercurierung von Anilin führt immer zu einem Gemisch des *p*- und *o*-Acetoxymercurianilins neben dem Dimercuriderivat²⁻⁵, aus *o*-Toluidin entsteht ein Gemisch der Mono- und Dimercuriverbindung⁶ und aus *m*-Toluidin ein Gemisch der Di- und Triacetoxymercuriverbindung⁶. Durch Mercurierung von *p*-Toluidin wurde bloß das Monomercuriderivat bereitete⁷⁻⁹. Die Konstitution der gebildeten Mercuriverbindungen wurde eher postuliert als nachgewiesen¹⁰⁻¹¹. Die Mercurierung der Xylidine, des 2,4,6-Trimethylanilins und des 2,3,5,6-Tetramethylanilins ist überhaupt nicht beschrieben worden.



- I; R² = CH₃, R³, R⁵, R⁶ = H, R⁴ = HgOCOCH₃
 II; R² = CH₃, R⁶ = HgOCOCH₃, R³, R⁴, R⁵ = H
 III; R² = CH₃, R⁴, R⁶ = HgOCOCH₃, R³, R⁵ = H
 IV; R³ = CH₃, R⁶ = HgOCOCH₃, R², R⁴, R⁵ = H
 V; R³ = CH₃, R⁴, R⁶ = HgOCOCH₃, R², R⁵ = H
 VI; R⁴ = CH₃, R² = HgOCOCH₃, R³, R⁵, R⁶ = H
 VII; R⁴ = CH₃, R², R⁶ = HgOCOCH₃, R³, R⁵ = H
 VIII; R², R⁵ = CH₃, R⁴ = HgOCOCH₃, R³, R⁶ = H
 IX; R², R⁵ = CH₃, R⁴, R⁶ = HgOCOCH₃, R³ = H
 X; R², R⁴ = CH₃, R⁶ = HgOCOCH₃, R³, R⁵ = H
 XI; R², R³, R⁵, R⁶ = CH₃, R⁴ = HgOCOCH₃

- XII
 XIII; R², R⁴, R⁶ = CH₃,
 R³ = HgOCOCH₃,
 R⁵ = H

* Gekürzte Fassung eines auf der Chemikertagung 1971 in der Hohen Tatra gehaltenen Vortrags.

TABELLE I

Technische Bedingungen bei der Bereitung der Mercuriverbindung und ihre physikalisch-chemischen Konstanten

Substanz	Verhältnis Amin-Hg(OAc) ₂ in Mol	Lösungsmittel ml	Aus- beute %	Smp. °C
<i>I</i>	<i>o</i> -Toluidin 4 : 1	Wasser (1 600)	80	134—135
<i>III</i>	<i>o</i> -Toluidin 1 : 2	Äthanol (1 900)	80	233—234
<i>IV</i>	<i>m</i> -Toluidin 4 : 1	Wasser (1 600)	64	154—155
<i>V</i>	<i>m</i> -Toluidin 1 : 2	Äthanol (1 900)	71	178—179
<i>VI</i>	<i>p</i> -Toluidin 1 : 1	Äthanol (3 000)	78	198—199
<i>VII</i>	<i>p</i> -Toluidin 1 : 2	Äthanol-Wasser (1 000—3 600)	80	207—208
<i>VIII</i>	2,5-Dimethylanilin 1 : 1	Wasser (1 600)	64	244—245
<i>IX</i>	2,5-Dimethylanilin 1 : 1	Äthanol (1 900)	87	228—229
<i>X</i>	2,4-Dimethylanilin 1 : 1	Äthanol (1 600)	99	198—199
<i>XI</i>	Aminodurol 1 : 1,1	Äthanol-Wasser (1 000—1 600)	92	204—206

Beim Studium der Mercurierung verschiedener aromatischer Verbindungen fanden wir, daß die Anilin-Methyl-derivate selektiv in die erste oder zweite Stufe mercuriert werden, je nachdem, ob man die Reaktion in Wasser oder Alkohol ausführt. Während uns bei der direkten Mercurierung von Anilin die Bereitung des von Dimercuriverbindungen freien, reinen *o*- oder *p*-Monomercuriderivats nicht gelang, entsteht aus *o*-Toluidin in wäßrigem Medium als Hauptprodukt 4-Acetoxymercuri-2-methylanilin (*I*) neben einer geringfügigen Menge 6-Acetoxymercuri (*II*) und 4,6-Diacetoxymercuri-2-methylanilin (*III*). Bei der Mercurierung von *o*-Toluidin in alkoholischem Medium entsteht reines 4,6-Diacetoxymercuri-2-methylanilin (*III*). Durch Mercurierung von *m*-Toluidin bereiteten wir in wäßrigem Medium ausschließlich 6-Acetoxymercuri-3-methylanilin (*IV*) und in alkoholischem Medium 4,6-Diacetoxymercuri-3-methylanilin (*V*). Die Mercurierung von *p*-Toluidin in Äthanol bei 20°C führt in Übereinstimmung mit der Literatur zu 2-Acetoxymercuri-4-methylanilin (*VI*). Durch Mercurierung bei 80°C bereiteten wir das bisher nicht beschriebene 2,6-Diacetoxymercuri-4-methylanilin (*VII*). Aus 2,5-Dimethylanilin erhielten wir durch Mercurierung in Wasser 2,5-Dimethyl-4-acetoxymercurianilin (*VIII*) und in Äthanol 2,5-Dimethyl-4,6-diacetoxymercurianilin (*IX*). Demgegenüber liefert 2,4-Dimethylanilin unabhängig von der Art des Reaktionsmediums 2,4-Dimethyl-6-acetoxymercurianilin (*X*). 2,3,5,6-Tetramethylanilin wird glatt zu 4-Acetoxymercuri-2,3,5,6-tetramethylanilin (*XI*) mercuriert. 2,4,6-Trimethylanilin liefert bei niedriger Tempe-

TABELLE I
(Fortsetzung)

R_F	Mol.- Gew.	Gefunden (Berechnet)		
		% C	% H	% N
0,49	365,8	25,85 (29,3)	3,69 (3,04)	3,67 (3,83)
0,075	624,4	—	—	—
0,70	365,8	29,67 (29,3)	3,32 (3,04)	4,01 (3,83)
0,075	624,4	21,74 (21,19)	2,47 (2,08)	2,26 (2,24)
0,68	365,8	29,31 (29,3)	3,07 (3,04)	3,88 (3,83)
0,115	624,4	21,64 (21,19)	2,40 (2,08)	2,30 (2,24)
0,58	379,6	31,99 (31,75)	3,88 (3,42)	3,96 (3,69)
0,09	638,2	24,06 (22,56)	2,75 (2,35)	2,45 (2,14)
0,72	379,6	31,50 (31,75)	3,81 (3,42)	3,74 (3,69)
0,65	404,8	35,49 (35,35)	4,50 (4,20)	3,53 (3,44)

ratur eine Additionsverbindung, der wir auf Grund der Elementaranalyse die Konstitution XII zuschreiben. Beim Erhitzen auf 140°C geht die Additionsverbindung in 3-Acetoxymercuro-2,4,6-trimethylanilin (XIII) über. Die Bildung der Verbindung XII ist eine Stütze für den Kharasch-Jacobson-Mechanismus bei der Mercurierung aromatischer Amine¹², nach dem die Reaktion am Stickstoff der Aminogruppe unter Bildung eines Ammoniumsalzes einsetzt, das sich dann zu der stabileren C—Hg-Bindung umlagert. Das postulierte Additionsprodukt wurde aber bei den bisher beschriebenen mercurierten Aminen nicht isoliert.

EXPERIMENTELLER TEIL

Bereitung der Mono- und Diacetoxymercuriderivate aromatischer Amine. Das aromatische Amin bzw. seine äthanolische Lösung wurde unter Rühren mit einer Lösung von Quecksilber(II)-acetat in Wasser oder Äthanol versetzt. Die Lösung ließ man über Nacht stehen, nur bei der Bereitung des *p*-Toluidin-Diacetoxymercuriderivats erhitzte man die Lösung auf 70–80°C. Die gebildete weiße Mercuriverbindungen wurde abgesaugt und mit Wasser und Äthanol gewaschen. Zur Elementaranalyse wurden die Monomercuriverbindungen durch Umkristallisation aus Äthanol und die Dimercuriverbindung durch Umkristallisation aus äthanolischer Ammoniumacetat-Lösung gereinigt. Die Bedingungen für die Bereitung der einzelnen Mercuriverbindungen, ihre Schmelzpunkte, R_F -Werte und Elementaranalysen sind in Tabelle I aufgeführt.

Additionsverbindung von 2,4,6-Trimethylanilin mit Quecksilber(II)-acetat. Zu einer Lösung von 6,76 g 2,4,6-Trimethylanilin in 10 ml Äthanol wurde eine Lösung von 15,9 g Quecksilber(II)-

acetat in 150 ml Wasser gegossen, wonach sich augenblicklich eine weiße Fällung abzuschneiden begann, die nach zwölfstündigem Stehen abgesaugt und mit Äthanol gewaschen wurde, Smp. 139–140°C, Ausbeute 21 g (92%). Die Substanz wies nicht die Funktion einer freien Aminogruppe auf (negative Reaktion bei der Diazotierung sowie negative Reaktion mit Ehrlich-Reagens). Für $C_{13}H_{19}HgNO_2$ (454,9) berechnet: 34,40% C, 4,22% H, 3,09% N; gefunden: 34,15% C, 4,10% H, 3,27% N.

3-Acetoxymercuri-2,4,6-trimethylanilin. Zu 33,82 g 2,4,6-Trimethylanilin wurden bei 100°C 15,9 g Quecksilber(II)-acetat gefügt und das Reaktionsgemisch 30 Minuten auf 130–140°C erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit der fünffachen Menge Petroläther verdünnt, abgesaugt und mit Äther gewaschen. Smp. 185–186°C (Äthanol), Ausbeute 7,4 g (37,5%). Für $C_{11}H_{15}HgNO_2$ (393,8) berechnet: 33,60% C, 3,86% H, 3,56% N; gefunden: 33,56% C, 4,15% H, 3,45% N.

Umlagerung der Additionsverbindung. 1 g der Additionsverbindung von 2,4,6-Trimethylanilin mit Quecksilber(II)-acetat wurde in 5 ml Methanol 1 Stunde im Einschmelzrohr auf 130–140°C erhitzt. Die gebildete Substanz war dem chromatographischen Vergleich gemäß mit 3-Acetoxymercuri-2,4,6-trimethylanilin identisch.

Chromatographie. Den bereiteten Substanzen wurde die wahrscheinliche Struktur auf Grund ihrer R_F -Werte zuerteilt. Es wurde die Papierchromatographie (Whatman Nr. 4, 5%ige wäßrige Ammoniumcarbonat-Lösung und Propanol im Verhältnis 1 : 2) oder Dünnschichtchromatographie auf Silicagel (Silufol, Aceton-Cyclohexan 1 : 2,5) ausgeführt. Die Sichtbarmachung erfolgte mit Ehrlich-Reagens. Aus dem chromatographischen Vergleich ist zu entnehmen, daß sich die R_F -Werte der Monomercuriderivate der Methylhomologen des Anilins zwischen 0,49 und 0,72 bewegen, während die R_F -Werte der Dimercuriderivate nur eine unbedeutende Verlagerung vom Start aufweisen (R_F 0,075–0,115).

Die Elementaranalysen wurde in der analytisch-physikalischen Abteilung unseres Instituts unter Leitung von Dipl.-Ing. L. Synek durchgeführt. Für technische Mitarbeit danken wir Fr. L. Arient.

LITERATUR

1. Kobe A. K., Doumani T. F.: *Int. Angew. Chem.* 33, 170 (1941).
2. Dimroth O.: *Ber.* 35, 2032 (1902).
3. Wint T. H., Davidson N.: *J. Am. Chem. Soc.* 86, 4314 (1964).
4. Piccinini A., Ruspaggiari G.: *Gaz. Chim. Ital.* 22, 604 (1902).
5. Vecchiotti L.: *Gaz. Chim. Ital.* 44, 34 (1914).
6. Schoeller W., Schrauth W.: *Ber.* 45, 2812 (1912).
7. Dimroth O.: *Ber.* 35, 2037 (1902).
8. Jackson R. G., Martin S. F.: *J. Am. Chem. Soc.* 77, 5625 (1955).
9. Pesci L.: *Gaz. Chim. Ital.* 26, 104 (1906).
10. Vecchiotti L.: *Gaz. Chim. Ital.* 57, 485 (1927).
11. Vecchiotti L.: *Gaz. Chim. Ital.* 58, 181 (1928).
12. Kharasch M. S., Jacobsohn M. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 43, 1894 (1921).

Übersetzt von R. Wicks.