

Beitrag zur Synthese von Äthylmercuriphosphat

Von

B. G. Zupančič

Aus dem Entwicklungslabor der Arzneimittelfabrik „LEK“, Ljubljana
(Laibach), Jugoslawien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 23. Juni 1961)

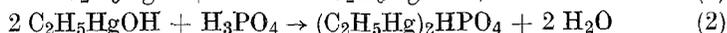
Es ist gelungen, Di- und Mono-äthylmercuriphosphat aus Äthylmercurichlorid über Äthylmercuriacetylid zu synthetisieren. Das als Zwischenprodukt gebildete Äthylmercuriacetylid ermöglicht den Zugang zum Endprodukt unter gleichzeitiger Beseitigung des an Alkyl gebundenen Säurerestes. Für die Bildung des Äthylmercuriphosphats ist das molare Verhältnis H_3PO_4/Hg in starkem Maße ausschlaggebend. Im Bereich der Werte dieses Molverhältnisses bis etwa 1,0 entsteht hauptsächlich Diäthyl-MP, bei höheren Werten wird ein Gemisch von Mono- und Diäthyl-MP gebildet, bei Werten um etwa 2,0 wird dagegen mehr oder weniger reines Monoäthyl-MP erhalten. Triäthylmercuriphosphat ist nach dieser Methode nicht zugänglich, obwohl dies bei einem Molverhältnis $H_3PO_4/Hg = 0,3$ zu erwarten wäre. Unter diesen Bedingungen wird aber stets nur Diäthylmercuriphosphat unter gleichzeitigem Ausscheiden des überschüssigen Quecksilbers erhalten.

Bei der Durchführung dieser Synthese, die in zwei Stufen verläuft, wurden die optimalen Bedingungen für die Bereitung der alkalischen Äthylmercurichloridlösung und die darauffolgende Fällung des Äthylmercuriacetylids experimentell festgestellt.

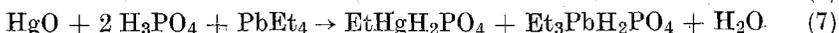
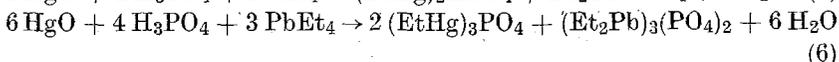
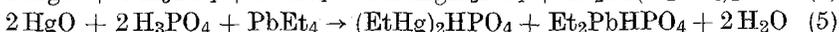
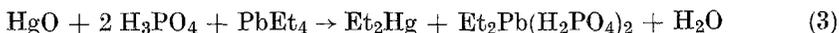
Die Synthese der Alkylquecksilberverbindungen ist seit längerer Zeit bekannt. Äthylmercurichlorid (ÄMC) wurde schon im Jahre 1854 von *Dünhaupt*¹ synthetisiert; derselbe Autor berichtete zu gleicher Zeit auch über Äthylmercuriphosphat (ÄMP). Dieses wurde dadurch erhalten, daß eine alkoholische Lösung des Äthylmercurichlorides mit Silberphosphat versetzt wurde, wobei Äthylmercuriphosphat in Form einer kristallinen, in Wasser gut löslichen Masse gebildet wurde. In der Arbeit fanden

¹ *F. Dünhaupt*, J. prakt. Chem. **61**, 399 (1854).

sich keine Angaben über den Schmelzpunkt und sonstige analytische Daten. Den gleichen Weg schlug auch *F. C. Whitmore*² ein, dagegen soll nach *R. Rumpf*³ diese Methode wegen der geringen Löslichkeit des Silberphosphates nicht geeignet sein. *Rumpf* schlägt die Überführung des ÄMC in Äthylmercurihydroxyd nach dem Verfahren von *Slotta* und *Jacobi*⁴ vor. Die gebildete Base wird durch darauffolgende Behandlung mit Phosphorsäure in ÄMP übergeführt. Nach Angaben des Verfassers wird so Diäthylmercuriphosphat gebildet, und zwar im Sinne folgenden Reaktionsverlaufes:



Die Ausbeute bei der Reaktion soll 75% betragen. *Ainley* und Mitarbeiter⁵ gingen bei der Synthese der ÄM-phosphate von Bleitetraäthyl aus. Dieses reagiert mit Quecksilberoxyd und Phosphorsäure je nach den molaren Verhältnissen entsprechend den Reaktionsgleichungen:



Der Reaktionsverlauf im Sinne der Gl. (7) konnte experimentell nicht bewiesen werden, als Reaktionsprodukte traten Diäthylmercuriphosphat und Diäthylbleiphosphat auf. Weiterhin wurde festgestellt, daß die Bildung des Diäthylmercuriphosphats am leichtesten verläuft.

Nach Feststellungen von *Melnikov* und *Rokickaja*⁶ erhält man ÄMP nach der Umsetzung äquimolarer Mengen von Diäthylquecksilber und $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$ unter gelindem Erwärmen. Als Lösungsmittel dient hierbei eine geringe Menge Wasser, die Reaktion kann aber auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels stattfinden.

Wird in eine alkalische Lösung der Alkylmercurihalide Acetylen eingeleitet, so bilden sich nach *Spahr*⁷ kristallinische, in Wasser schwer lös-

² *F. C. Whitmore*, Organ. Cpd. of Mercury, Amer. Chem. Soc. Monograph (1921).

³ *R. Rumpf*, Bull. Soc. Chim. France [5] **11**, 550 (1944).

⁴ *K. H. Slotta* und *K. R. Jacobi*, J. prakt. Chem. [2] **120**, 249 (1929).

⁵ *A. D. Ainley*, *L. A. Elson* und *W. A. Sexton*, J. Chem. Soc. [London] **1946**, 776.

⁶ *N. Melnikov* und *M. J. Rokickaja*, J. obschtsch. Chim. **11**, 592 (1941); J. chem. Promyschl. **14**, 446 (1941).

⁷ *Th. H. Vaughn*, *R. J. Spahr* und *J. A. Nieuwland*, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 4207 (1933).

liche, chemisch gut definierte Verbindungen mit scharfen Schmelzpunkten. Die so erhaltenen Niederschläge sind mehr oder weniger unbeständig, einige von ihnen zersetzen sich schon bei Raumtemperatur an der Luft.

Durch Auflösen eines Alkylmercurihalogenids in wäßriger Natronlauge mit darauffolgender Fällung des schwer löslichen Alkylmercuriacetylids wäre eine Möglichkeit gegeben, den vorhandenen Säurerest zu beseitigen bzw. nach Bedarf gegen einen beliebigen anderen auszutauschen.

Das Ziel unserer Arbeit war, die Bildungsmöglichkeit der ÄM-Phosphate nach dem dargelegten Verfahren zu überprüfen. Die im hiesigen Betrieb vor kurzem eingeführte Synthese des ÄMC nach kontinuierlichem Verfahren gab uns — unter gleichzeitigem Inbetrachtziehen der Verwendungsmöglichkeiten desselben für die Herstellung weiterer Derivate — noch eine besondere Anregung in dieser Richtung.

Zunächst sollte geprüft werden, wie sich verschiedene molare Verhältnisse H_3PO_4/Hg auf den Reaktionsverlauf, die Art und die Menge des gebildeten

Produktes auswirken. Durch Änderung des erwähnten Molverhältnisses im Bereich von 0,3 bis 2,3 ist es gelungen, Diäthyl-MP und Monoäthyl-MP zu erhalten. Nach diesem Verfahren konnte jedoch keinesfalls eine Bildung von Triäthyl-MP herbeigeführt werden. Trotz der entsprechenden Mengen der Reaktanten bildete sich stets nur Diäthyl-MP unter gleichzeitiger Ausscheidung von metallischem Quecksilber. Die Abhängigkeit der Menge des ausgeschiedenen Metalles von dem jeweils gewählten Molverhältnis ist aus Abb. 1 zu entnehmen.

Im Bereich der molaren Verhältnisse H_3PO_3/Hg von 0,3 bis 1,17 entsteht nach unseren Erfahrungen mehr oder weniger reines Diäthyl-MP. Bei der Reaktion im wässrigen Medium bilden sich bei einem Molverhältnis H_3PO_4/Hg von 1,28 schon beträchtliche Mengen an Monoäthyl-MP. Bei höheren Werten dieses Verhältnisses nimmt die Menge des gebildeten Monoäthyl-MP rasch zu. Die Spaltung der Äthylmercuriacetylde, die

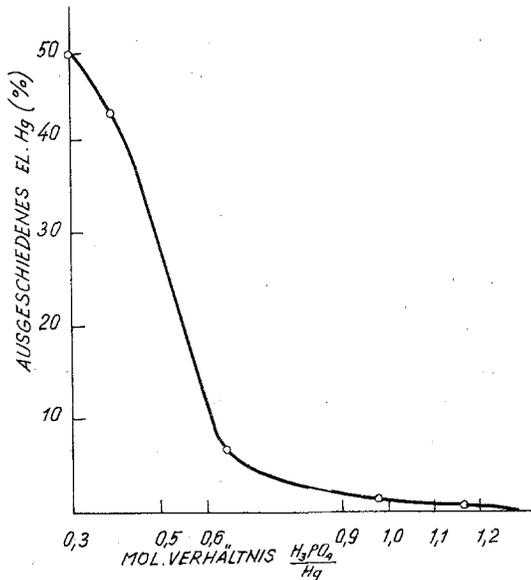
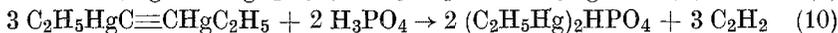
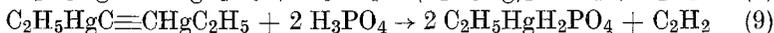
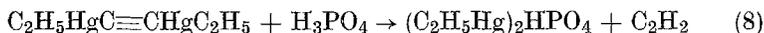


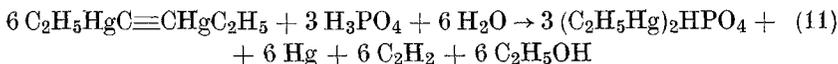
Abb. 1. Abhängigkeit der Menge des ausgeschiedenen Metalles von dem Molverhältnis H_3PO_4/Hg

als Zwischenprodukte bei der Reaktion gebildet werden, führten wir in wässrigem und alkohol. Medium durch. In alkohol. Lösungen ist der Grenzwert der Molverhältnisse $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Hg}$, bei welchem während der Reaktion auch Monoäthyl-MP gebildet wird, etwas herabgesetzt; so daß schon bei einem Verhältnis von 1,15 ein Gemisch von Monoäthyl-MP und Diäthyl-MP erhalten wird. Die Verwendung von Äthanol als Lösungsmittel führt zu keinen größeren Ausbeuten an Endprodukt. Die Vorteile eines verd. alkohol. Mediums zeigen sich darin, daß die in Wasser unlöslichen Äthylmercuriacetylide besser benetzt werden, wodurch die Dauer ihrer Umsetzung mit der Säure auf etwa die Hälfte herabgesetzt wird. Das hierbei erhaltene Endprodukt zeichnet sich durch hohe Reinheit aus.

An Hand der oben genannten Feststellungen könnten für die Bildung des Di-äthylmercuriphosphates und Mono-äthylmercuriphosphates folgende Reaktionsgleichungen aufgestellt werden:



Die an sich denkbare Reaktionsgleichung, welche der Bildung des Triäthyl-MP entspräche, konnte dagegen nicht experimentell verwirklicht werden, vielmehr scheint folgende Umsetzung einzutreten:



Der Einfluß des molaren Verhältnisses $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Hg}$ auf den Verlauf der Umsetzung des Äthylmercuriacetylides mit Phosphorsäure ist aus Tab. 1 zu entnehmen.

Bei unseren Versuchen wurde ein Äthylmercuriacetylid mit 80,6% Hg-Gehalt verwendet, 80 g auf 400 ml des Lösungsmittels. Die Ausbeute an Diäthyl-MP bzw. Monoäthyl-MP liegt beim angeführten Verfahren zwischen 76 und 85% bzw. 81 und 87% d. Th., bezogen auf das eingesetzte ÄMC. In 96proz. Äthanol ist Monoäthyl-MP löslicher als Diäthyl-MP. Da für die praktische Anwendung dieser Substanzen als Fungicide auch Gemische mit Erfolg eingesetzt werden⁸, erübrigt sich aber die Reinigung der Rohprodukte auf die genannte Weise.

Äthylmercurihydroxyd kann nach *Stotta* und *Jacobi*⁴ in öli-ger Form aus ÄMC bereitet werden. Rohes mit 5proz. HCl gewaschenes ÄMC haben wir einer weiteren Reinigung über die Base in alkohol.-alkalischem Medium unterworfen. Auf diese Weise kann man zwar das Äthyl-HgCl in einem kleinen Lösungsmittelvolumen auflösen, wir stellten aber fest, daß nach dem Verdünnen der alkohol. Lösung mit Wasser vor dem Einleiten

⁸ J. *Kišpatic* (unveröffentlicht).

Tabelle 1. Einfluß des molaren Verhältnisses H_3PO_4/Hg auf den Verlauf der Umsetzung des Äthylmercuriacetylides mit Phosphorsäure

Versuch Nr.	Verhältnis H_3PO_4/Hg	Konz. der H_3PO_4 ausgedr. (%)	Menge des Hg (%)	Lösungsmittel	Reaktionsdauer (Stdn.)	Reaktions-temp. ($^{\circ}C$)	Ausbeute (g)	Hg-Gehalt des Prod. (%)	P-Gehalt des Prod. (%)	Schmp. $^{\circ}C$
1	0,31	1,32	49,8	Wasser	3	70—80	22,4	70,8	6,37	170—175
2	0,64	2,69	6,94	Wasser	2	70—80	69,8	69,9	6,42	168—170
4	0,98	4,12	1,31	Wasser	2,5	60—70	85,4	69,9	6,40	170—172
5	1,17	4,97	1,08	Wasser	2,5	60—70	79,7	69,2	6,42	168—171
7	1,96	8,2	0,23	Wasser	2,5	60—70	101,1	58,78	9,40	110—115
9	0,86	3,7	2,32	verd. Alkohol	2	60—70	83,8	71,4	6,08	170—172
10	1,15	4,93	0,00	Alkohol	2,75	104,0				90—130

Für Diäthyl-MP. Theor. Ausb.: 92,0 g. bei Monoäthyl-MP: 108,1 g.

Tabelle 2. Löslichkeit des Äthylmercurichlorids (mit 67,9% Hg-Gehalt) in alkalischem Medium unter verschiedenen Bedingungen

Versuch Nr.	Molverhältnis NaOH/ÄMC	Konz. des NaOH (%)	Medium	Temp. ($^{\circ}C$)	Arbeitsweise	Dauer der Auflösung (Min.)	Ungelöst. Rückstand (%)	Gesamtes Vol. (ml)	Bemerkung
1	1,2	6,7	Wasser	50—55	Zutropfen des 33proz. NaOH in ÄMC in 150 ml Wasser	60	14,4	215	
3	1,8	8,51	Wasser	50—55		60	7,0	273,7	
4	1,5	0,636	Wasser	20—25	Zugabe von ÄMC in 2500 ml NaOH	105	0	2500	Keine Fällung nach beliebigem Verdünnen mit Wasser
5	1,6	0,834	Wasser	20—25		60	0	2500	
6	1,6	2,05	Wasser	40—45		35	0	1000	
8	1,6	4,99	Wasser	40—45		8	0	400	
9	1,6	7,75	Wasser	40—45		60	13,12	250	
11	1,2	6,7	verd. Äthanol	50—55	Zutropfen des 33proz. NaOH	60	0	215	Ausscheidung von ÄMC nach Wasserrugabe
14	1,8	8,51		50—55		60		273,7	

Tabelle 3. Die Menge des ausgeschiedenen Äthylmercuriacetylids in Abhängigkeit von verschiedenen Reaktionsbedingungen

Versuch	Molverhältnis NaOH/AMC	Reaktionsvolumen (ml) für 80 g AMC	Reaktionszeit (Stdn.)	Temp. (°C)	Ausbeute		Gesamte Ausb. %	Hg-Gehalt %
					I. Prod. %	II. Prod. %		
2	1,6	1000	2	10—12	85,7	1,56	87,26	80,6
3	1,5	2000	2	10—12	87,2	0,27	87,47	80,6
4	1,5	700	2	10—12	91,3	0,58	91,88	80,2
5	1,5	1000	2	10—12	91,75	—	91,75	80,4
6	1,6	1000	3	20—30	90,8	—	90,8	80,6

des Acetylen Äthyl-HgCl wieder ausgeschieden wird. Daher setzten wir bei weiteren Versuchen lediglich wässrige Natronlauge ein. Hierbei wurden die Bedingungen, die eine möglichst rasche und vollkommene Auflösung des Salzes ermöglichen, eingehend studiert (Tab. 2).

Zur Auflösung des Äthyl-HgCl verwendet Spahr⁷ 10proz. wässrige Kalilauge, und zwar 100 ml/g. Wir stellten fest, daß für betriebliche Produktion die billigere Natronlauge eingesetzt werden kann, welche außerdem noch etwa die zehnfache Menge des Äthyl-HgCl aufzulösen vermag.

Wird in eine alkohol. Lösung des Äthyl-HgCl Acetylen eingeleitet, so bildet sich Äthylmercuriacetylid. Wir waren bestrebt, durch weitere Versuche diese Phase der Synthese so ökonomisch wie möglich zu gestalten.

Zu diesem Zweck wurden beim Einleiten des Acetylen die Temperatur, das Molverhältnis NaOH/C₂H₅HgCl, die Reaktionsvolumina, die Zeit des Einleitens u. a. variiert (Tab. 3).

Experimenteller Teil

Anhand der durchgeführten Versuche und des eingehenden Studiums verschiedener Reaktionsbedingungen legten wir für die Synthese des Di-äthylmercuriphosphates bzw. Mono-äthylmercuriphosphates folgende Arbeitsvorschrift fest.

Bereitung der alkal. Lösung des Äthylmercurichlorids:

In einem 2-l-Becherglas, das mit einem Rührer versehen ist, werden 23,1 g (0,56 Mol) 97proz. NaOH in 900 ml Wasser gelöst. Unter fortwährendem Rühren trägt man 99 g (0,36 Mol) Äthyl-HgCl (mit 67,9% Hg-Gehalt) portionsweise ein. Während des Auflösens soll die Temp. 40—45° C betragen (Wasserbad). Das Auflösen des AMC nimmt etwa 1 Stde. in Anspruch. Die erhaltene leicht getrübe Lösung wird noch warm durch eine Glasfritte G 4 filtriert.

Bildung des Äthylmercuriacetylid:

Die auf Raumtemperatur abgekühlte alkohol. ÄMC-Lösung wird in einen 2-l-Vierhalskolben gebracht, der mit einem KPG-Hohlrührer zum Einleiten des Acetylens versehen ist. Das Acetylen wird durch zwei Waschflaschen mit HgCl₂- und Pb-Acetat-Lösungen geleitet. Im Reaktionsgefäß nicht absorbiertes Acetylen wird ins Freie abgeleitet. Während des Einleitens (2 Stdn.) wird der Inhalt des Kolbens auf 25–30° C erwärmt. Nach beendeter Reaktion läßt man das Reaktionsgemisch über die Nacht stehen, worauf das Äthylmercuriacetylid auf der Nutsche mit Wasser Cl⁻-frei gewaschen, dann bei 40–45° getrocknet wird. Ausb.: 87–91% d. Th.

Die Trocknung des Äthylmercuriacetylids erübrigt sich, wenn es zu ÄMP weiterverarbeitet wird.

Umsetzung des Äthylmercuriacetylids zu Di-äthylmercuriphosphat:

In einem 1-l-Vierhalskolben werden unter fortwährendem Rühren 80 g Äthylmercuriacetylid (Hg-Gehalt 80,6%) mit 300 ml Wasser und 59 ml 25proz. Phosphorsäure versetzt. Zur besseren Benetzung des Acetylids setzt man noch 40 ml 96proz. Alkohol hinzu. Nach 2stdg. Rühren bei 60–70° C geht der größte Teil des Acetylids in Lösung, hierbei kann sich ein wenig Hg (1–2 g) ausscheiden. Die noch heiße Lösung wird durch eine vorgewärmte Glasfritte G 4 in einen Dreihalskolben filtriert, dann bei 40–70° C das Wasser im Vakuum abdestilliert. Das ausgeschiedene Äthylmercuriphosphat spült man mit einem Alkohol-Äther-Gemisch (1:1) in ein Becherglas, kühlt gut mit Eis und saugt auf einer Porzellannutsche das Lösungsmittel scharf ab. Das Trocknen soll bei mäßiger Temp. (40–50° C) erfolgen. Die Ausb. betragen 87–93% d. Th.

Umsetzung des Äthylmercuriacetylids zu Monoäthylmercuriphosphat:

Diese Umsetzung erfolgt in analoger Weise wie die oben beschriebene Darstellung des Diäthylmercuriphosphats.

Auf 80 g Acetylid nimmt man 131 ml Phosphorsäure (25proz.) und 270 ml Wasser. In diesem Falle ist der Äthanolzusatz nicht nötig. Die Menge des erhaltenen Monoäthylmercuriphosphats beträgt 93–96% d. Th.

Der Hg-Gehalt in Äthylmercurichlorid und Äthylmercuriacetylid wurde komplexometrisch mit Komplexon III unter Verwendung von Eriochromschwarz als Indikator nach der Methode von *Pribil*⁹ bestimmt.

Die Bestimmungen des Quecksilbers in Äthylmercuriphosphaten erfolgten nach *Fitzgibbon*¹⁰, bei den Phosphorbestimmungen hielten wir uns an die Vorschriften von „Official Methods of Analysis of the Ass. of Off. Agricultural Chemists“, p. 9¹¹.

Für die freundliche Durchführung der Analysen danke ich Dipl.-Ing. B. Kumelj recht herzlich.

⁹ R. *Pribil*, Komplexometrie (Chemapol), S. 27 (1954).

¹⁰ A. I. C. *Fitzgibbon*, Analyst **62**, 654 (1937).

¹¹ Offic. Methods of Analysis Assoc. Offic. Agricult. Chemists, p. 9 (1957).