

Natriumsalz: 0.5 g II werden in 13 ccm 10-proz. Natriumcarbonat-Lösung eingetragen. Nach kurzer Zeit, bisweilen sofort, bilden sich braune Kristalle, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Wasser umkristallisiert werden.

$C_{10}H_5O_5N_2Na$ (256.1) Ber. Na 8.98 Gef. Na 8.87

α -Acetoxy- α' -[4-nitro-phenyl]-maleinsäureimid: 0.5 g II werden in 15 ccm Essigsäureanhydrid warm gelöst. Dazu werden 3 Tropfen konz. Schwefelsäure zugefügt und das Ganze 1 Stde. auf dem Wasserbade gekocht. Hierauf wird noch 3 Stdn. stehen gelassen und überschüss. Essigsäureanhydrid durch Eingießen in Wasser zersetzt. Es fällt ein tiefgelber Niederschlag aus, der gesammelt, getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert schöne moosgrüne Kristallnadeln ergibt. Ausb. 0.3 g; Schmp. 173–175°. Das Acetyl-Derivat ist löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Äther.

$C_{12}H_5O_6N_2$ (276.2) Ber. N 10.14 Gef. N 10.12

Bei längerem Liegen an der Luft wird die Acetylgruppe leicht abgespalten. Die Farbe geht hierbei bis in Orangerot über. Durch 10 Min. Kochen in Wasser erhält man aus dem Acetyl-Derivat wieder α -Oxy- α' -[4-nitro-phenyl]-maleinsäureimid; 0.2 g gaben, in 40 ccm Wasser 10 Min. gekocht, heiß 0.13 g Kristalle vom Schmp. 278–279°.

$C_{10}H_5O_5N_2$ (234.1) Ber. N 11.97 Gef. N 11.74

7-Oxy-3-[4-nitro-phenyl]-cumarin-carbonsäure-(4)-äthylester (IV): 2 g *p*-Nitro-phenyl-cyan-brenztraubensäureäthylester werden mit 1 g Resorcin bei Zimmertemperatur in 80 ccm Eisessig gelöst. Die Lösung wird mit Chlorwasserstoff gesättigt (20 Min.), dann 1 g Zinkchlorid eingetragen und bei 50° noch 1 Stde. Chlorwasserstoff eingeleitet. Es wird im geschlossenen Kolben 24 Stdn. stehengelassen und das Ganze nach Filtrieren mit dem dreifachen Volumen Wasser versetzt. Nach 24 Stdn. beginnt die Kristallisation von orangefarbenen Nadeln, die in Aceton leicht löslich sind, schwer in Alkohol und unlöslich in Wasser und Chloroform. Aus Alkohol umkristallisiert Ausb. 1.2 g vom Schmp. 223–225°.

$C_{15}H_{14}O_7N$ (356.3) Ber. C 60.67 H 3.90 N 3.90 Gef. C 60.39 H 3.86 N 3.87

Durch Verdünnen des wäßr.-essigsauren Filtrats mit Wasser auf das 20fache Vol. erhält man noch etwa 0.3 g des α -Oxy- α' -[4-nitro-phenyl]-maleinsäureimids.

— — — — —

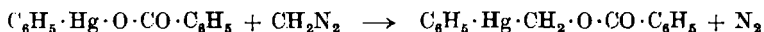
42. Paul Pfeiffer †, Roland Schulze-Bentrop, Karl H. La Roche und Erika Schmitz: Reaktion von aromatischen Quecksilber-Salzen mit Diazomethan

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 5. Dezember 1951)

Es wurden weitere Aryl-quecksilbersalze von Aryl-monocarbonsäuren mit Diazomethan unter Bildung der Ester des Oxymethyl-aryl-quecksilbers umgesetzt. Beim vorsichtigen Behandeln der Ester mit Salzsäure entstehen die Ester des Oxymethyl-quecksilber-chlorids und der zugehörige Kohlenwasserstoff.

P. Pfeiffer und H. Jäger¹⁾ stellten fest, daß bei der Einwirkung von Diazomethan auf Phenyl-quecksilber-benzoat folgende Reaktion stattfindet:

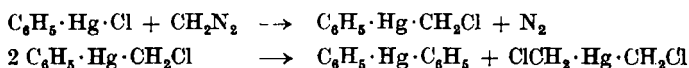


Es erfolgt unter Stickstoff-Entwicklung eine Methylierung des Benzoats derart, daß die Methylengruppe zwischen dem Quecksilberatom und dem mit ihm verbundenen Sauerstoffatom der Carboxygruppe in die Molekel eintritt. Es entsteht also, allerdings in geringer Ausbeute, der Benzoessäureester des Oxymethyl-phenyl-quecksilbers, der in farb-

¹⁾ B. 80, 1 [1947].

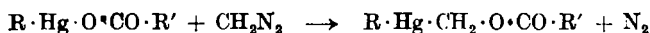
losen Nadeln vom Schmp. 80° kristallisiert. Eine entsprechende Reaktion geben Phenyl-quecksilber-salicylat und -*o*-methoxy-benzoat.

So wie die Phenyl-quecksilber-Salze von Aryl-monocarbonsäuren sind auch das Phenyl- und *p*-Tolyl-quecksilberchlorid und einfache Quecksilber(II)-Salze, wie Quecksilber(II)-chlorid und -bromid, mit Diazomethan methylierbar. Bei der Reaktion des Phenyl-quecksilber-chlorids entsteht, wie L. Hellerman und M. D. Newman²⁾ zeigten, Chlormethyl-phenyl-quecksilber. Die Verbindung wird als Öl erhalten, das sich beim Stehen bald unter Bildung von Diphenyl-quecksilber und Dichlormethyl-quecksilber zersetzt, so daß also Disproportionierung entsprechend folgender Gleichung stattfindet:



Die Methylierung des Quecksilber(II)-chlorids mit Diazomethan verläuft nach Hellerman und Newman in quantitativer Reaktion unter Bildung von Chlormethyl-quecksilber-chlorid $\text{ClCH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{Cl}$ oder Dichlormethyl-quecksilber $\text{ClCH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$, je nach der angewendeten Menge an Diazomethan. Dementsprechend liefert Quecksilber(II)-bromid nach R. Ch. Freidlina³⁾ beim Behandeln mit überschüssigem Diazomethan in quantitativer Ausbeute Dibrommethyl-quecksilber, $\text{BrCH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$.

Wir haben eine Reihe Aryl-quecksilber-Salze von Aryl-monocarbonsäuren auf ihre Reaktionsfähigkeit mit Diazomethan untersucht, und zwar die *p*-Tolyl-, α -Naphthyl-, β -Naphthyl- und Diphenyl-quecksilber-Salze der Benzoessäure, Salicylsäure, *o*-Methoxy-benzoessäure, *p*-Nitro-benzoessäure und *p*-Chlor-benzoessäure. Dabei hat sich herausgestellt, daß fast alle Verbindungen, die von P. Pfeiffer und H. Jäger beschriebene Reaktion mit Diazomethan eingehen, die zur Bildung der entsprechenden Ester des Oxymethyl-aryl-quecksilbers führt:



Die Ester sind farblose, kristalline Substanzen, die in Wasser und z.Tl. in Alkohol schwer löslich, in den übrigen organischen Lösungsmitteln dagegen gut löslich sind. Die Ausbeuten sind gering und betragen durchschnittlich 15 bis 20% d. Theorie.

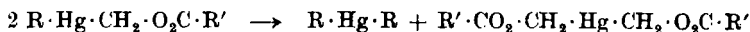
Zur Herstellung der Ester wird in eine ätherische Lösung von Diazomethan das Aryl-quecksilber-Salz in fester Form eingetragen oder in benzolischer Lösung zugegeben, wobei ein 5–6 facher Überschuß an Diazomethan benutzt wird. Dabei tritt eine mäßige bis heftige Stickstoff-Entwicklung ein. Nach 12–24stdg. Stehenlassen des Reaktionsgemisches, Filtrieren und Abdampfen des Lösungsmittels und überschüssigen Diazomethans werden Öle erhalten, aus denen die Ester z.Tl. schwer auskristallisieren.

Die Ester sind in Lösung nicht stabil, sondern neigen, besonders in der Wärme, zum Zerfall unter Bildung von Diaryl-quecksilber. Werden die ätherischen Lösungen der methylierten α -Naphthyl-quecksilber-Salze längere Zeit zum Sieden erhitzt, so tritt vollständige Zersetzung ein zu Bis-[α -naphthyl]-quecksilber. Ebenso wird bei der Umsetzung der β -Naphthyl- und Diphenyl-quecksilber-Salze mit Diazomethan Diaryl-quecksilber, oft in beträchtlicher Menge, gebildet.

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 2859 [1932].

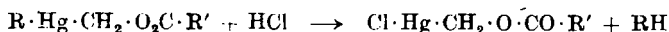
³⁾ R. Ch. Freidlina, A. N. Nesmejanow u. F. A. Tokarewa, B. **69**, 2021 [1936].

(Offenbar ist die Entstehung des Diaryl-quecksilbers auf Disproportionierung der Ester zurückzuführen, wie auch Hellerman und Newman²⁾ eine entsprechende Zersetzung für das Chlormethyl-phenyl-quecksilber feststellten:



Der Übergang einer unsymmetrischen Quecksilberverbindung in zwei symmetrische Verbindungen ist eine häufig beobachtete Erscheinung bei organischen Quecksilberverbindungen und hat ihre Ursache darin, daß eine gleichartige Elektronenverteilung zwischen dem Quecksilberatom und den beiden ihm benachbarten Atomen durch Bindung gleicher Gruppen angestrebt wird¹⁾.

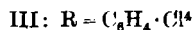
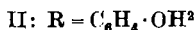
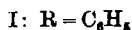
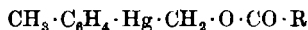
Behandelt man die Ester des Oxymethyl-aryl-quecksilbers in methylalkoholischer Lösung mit überschüssiger Salzsäure kurze Zeit bei 40°, so werden sie gespalten in den entsprechenden Ester des Oxymethyl-quecksilber-chlorids und den zugehörigen Kohlenwasserstoff:



So entsteht bei der Spaltung des Benzoesäureesters des Oxymethyl- α -naphthyl-quecksilbers der entsprechende Ester des Oxymethyl-quecksilber-chlorids und Naphthalin. Die Ester des Oxymethyl-quecksilber-chlorids stellen farblose, gut kristallisierende Verbindungen dar und werden in guter Ausbeute erhalten.

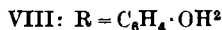
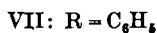
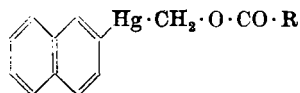
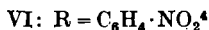
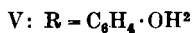
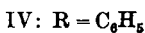
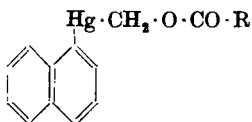
Es wurden insgesamt folgende Verbindungen des Oxymethyl-aryl-quecksilbers hergestellt:

Ester des Oxymethyl-*p*-tolyl-quecksilbers



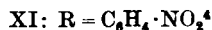
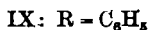
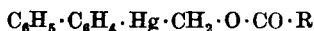
Es gelang nicht, *p*-Tolyl-quecksilber-*o*-methoxy-benzoat mit Diazomethan zur Reaktion zu bringen.

Ester des Oxymethyl- α -naphthyl-quecksilbers und - β -naphthyl-quecksilbers



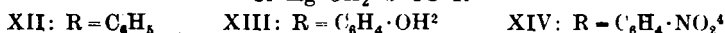
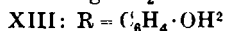
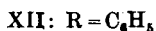
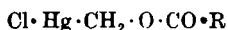
β -Naphthyl-quecksilber-*p*-nitro-benzoat gab bei Versuchen zur Methylierung Bis- $[\beta$ -naphthyl]-quecksilber und *p*-Nitro-benzoesäuremethylester.

Ester des Oxymethyl-*p*-diphenyl-quecksilbers



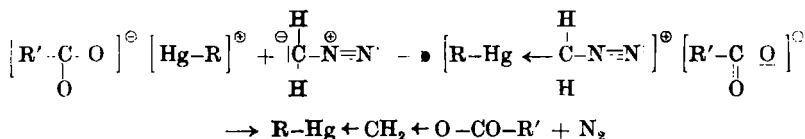
⁴⁾ M. S. Kharasch u. R. Marker, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 3130 [1926].

Durch Spaltung der Verbindungen I, II, IV, VIII und XI mit Salzsäure wurden folgende Ester des Oxymethyl-quecksilber-chlorids gewonnen:



Die Ester XII und XIII wurden bereits von Pfeiffer und Jäger¹⁾ beschrieben, die sie bei der Aufspaltung des Benzoesäure- bzw. Salicylsäure-esters des Oxymethyl-phenyl-quecksilbers erhielten.

Was den Mechanismus der hier untersuchten Reaktion angeht, so ist anzunehmen, daß sie über die Bildung von Diazoniumsalzen verläuft:



Das einsame C-Elektronenpaar der Diazoniumcarbeniat-Formel des Diazomethans bindet das Arylquecksilber-Kation unter Bildung eines Diazonium-Ions. Dieses verliert sofort Stickstoff und die am C-Atom entstehende Oktettlücke wird durch Hinzutritt des Säure-Anions ausgefüllt, wobei der Ester des Oxymethyl-aryl-quecksilbers entsteht. In entsprechender Weise wird die Methylierung von Carbonsäuren so verlaufen, daß intermediär das Methyl Diazonium-Kation $[\text{CH}_3 - \text{N} \equiv \text{N}]^\oplus$ gebildet wird. Dagegen findet bei der Methylierung von Säurechloriden die Reaktion an der Carbonylgruppe statt.

Im Gegensatz zum Quecksilber(II)-chlorid und -bromid reagiert nach Hellerman und Newman²⁾ Quecksilber(II)-cyanid nicht mit Diazomethan, ebenso reagieren nicht Diphenyl-quecksilber und Bis-[*p*-tolyl]-quecksilber. In diesen Verbindungen liegen Hg—C-Bindungen vor, die praktisch nicht ionogen sind.

Die hier beschriebene Reaktion des Diazomethans wird nicht nur an Quecksilbersalzen, sondern auch an Verbindungen anderer Elemente beobachtet. So reagiert Zinkchlorid, wie G. Caronna und B. Sansone⁵⁾ feststellten, in Äther mit Diazomethan unter Stickstoff-Entwicklung, wobei wahrscheinlich zunächst Dichlormethyl-zink entsteht, das aber sofort unter Bildung von Zinkoxyd und Dichloräthan zersetzt wird. G. J. Braz und A. Yakubovich⁶⁾ zeigten, daß beim Einleiten von gasförmigem Diazomethan in eine ätherische Lösung von Arsenrichlorid heftige Stickstoff-Entwicklung eintritt, und isolierten als Methylierungsprodukte $\text{ClCH}_2 \cdot \text{AsCl}_2$ und $(\text{ClCH}_2)_2\text{AsCl}$.

Hrn. Jäger sind wir für wertvolle Ratschläge bei der Durchführung der Arbeit zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Für die Methylierungen wurde eine äther. Lösung von Diazomethan benutzt, die nach F. Arndt und J. Amende⁷⁾ durch Umsetzung von Nitrosomethylharnstoff in Äther mit 50-proz. wäßr. Kalilauge und anschließende Destillation erhalten wurde.

Aryl-quecksilber-Salze von aromatischen Monocarbonsäuren⁸⁾: Die *p*-Tolyl-quecksilber-Salze der Benzoesäure, Salicylsäure und *p*-Chlorbenzoesäure werden durch Umsatz der betreffenden Säure mit *p*-Tolyl-quecksilber-acetat⁹⁾

⁵⁾ Chem. Abstr. 1940, 980.

⁶⁾ Chem. Abstr. 1941, 5459.

⁷⁾ Ztschr. angew. Chem. 43, 444 [1930].

⁸⁾ Vergl. die amer. Patente von Lever Brothers Co. u.a. Amer. Pat. 2059195 (C. 1937 I, 1477).

⁹⁾ E. Dreher u. R. Otto, A. 154, 174 [1870].

in Wasser hergestellt. Die α -Naphthyl-, β -Naphthyl- und Diphenyl-quecksilber-Salze der angeführten Säuren sowie der *p*-Nitro-benzoesäure erhält man aus den Carbonsäuren und den entsprechenden Aryl-quecksilber-hydroxyden in alkohol. Lösung. Das α -Naphthyl-quecksilber-hydroxyd¹⁰⁾, das aus α -Naphthyl-quecksilber-chlorid¹¹⁾ durch Einwirkung der ber. Menge von feuchtem Silberoxyd in Äthylalkohol entsteht, bildet eine feinkristalline Substanz vom Schmp. 205–207°. Im Gegensatz zum α -Naphthyl-quecksilber-hydroxyd konnte das β -Naphthyl-quecksilber-hydroxyd durch Reaktion des β -Naphthyl-quecksilber-jodids mit feuchtem Silberoxyd nicht in fester Form, sondern nur in alkohol. Lösung erhalten werden. Zur Herstellung des *p*-Diphenyl-quecksilber-hydroxyds wird Bis-[*p*-diphenyl]-quecksilber¹²⁾ mit feuchtem Silberoxyd in Äthylalkohol zur Reaktion gebracht. Das Hydroxyd bildet farblose Kristalle vom Schmp. 236°. Die beschriebenen Aryl-quecksilber-Salze stellen farblose, gut kristallisierende Verbindungen dar, die in Wasser sehr schwer und in org. Lösungsmitteln z.Tl. gut löslich sind. Beim längeren Erhitzen ihrer Lösungen, z.B. in Methylalkohol oder Benzol, tritt Zersetzung ein unter Abscheidung von Diaryl-quecksilber.

Benzoessäureester des Oxymethyl-*p*-tolyl-quecksilbers (I): Man trägt 10.3 g *p*-Tolyl-quecksilber-benzoat in kleinen Anteilen in eine äther. Lösung von 5–6 g Diazomethan ein (aus 14 g Nitrosomethylharnstoff), läßt 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, kocht zur Entfernung des überschüss. Diazomethans unter Rückfluß, filtriert und dampft den Äther ab. Es hinterbleibt ein gelbliches Öl, welches mit etwa der gleichen Menge Isopropylalkohol und dann bis zur Trübung mit Wasser versetzt wird. Durch schwaches Erwärmen wird die Trübung gelöst. Im Verlauf von 24 Stdn. kristallisiert die Verbindung aus. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 82°; Ausb. etwa 4% d.Theorie. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Dioxan und Benzol, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

$C_{15}H_{14}O_2Hg$ (426.7) Ber. C 42.19 H 3.31 Hg 47.01 Gef. C 41.71 H 3.30 Hg 47.25¹³⁾

Beim Behandeln der Verbindung mit Salzsäure bildet sich der Benzoessäureester des Oxymethyl-quecksilber-chlorids (XI1). Man löst 0.5 g Sbst. in 15 ccm Methylalkohol, gibt 5 ccm konz. Salzsäure hinzu, erwärmt 15 Min. auf 40–50°, versetzt dann mit 15 ccm Wasser, filtriert den entstandenen Niederschlag ab, wäscht mit Wasser aus und kristallisiert aus Methylalkohol um; farblose Nadelchen vom Schmp. 68°.

Salicylsäureester des Oxymethyl-*p*-tolyl-quecksilbers (II): Die Herstellung erfolgt entsprechend der des Benzoessäureesters I aus einer äther. Lösung von 5–6 g Diazomethan und 10.7 g *p*-Tolyl-quecksilber-salicylat. Man erhält ein Öl, zu dem man die gleiche Menge Isopropylalkohol und einige Tropfen Butylalkohol hinzufügt. Die Verbindung scheidet sich sofort kristallin ab. Aus Äthylalkohol farblose Nadeln vom Schmp. 104°; Ausb. 6–8% d.Theorie. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie bei I. Die Verbindung gibt eine positive Eisen(III)-chlorid-Reaktion; die phenolische Oxygruppe ist demnach unverändert vorhanden.

$C_{15}H_{14}O_3Hg$ (442.7) Ber. C 40.66 H 3.19 Hg 45.31 Gef. C 40.40 H 3.09 Hg 45.75

Behandelt man die Verbindung mit Salzsäure, so entsteht der Salicylsäureester des Oxymethyl-quecksilber-chlorids (XI1I); aus Methylalkohol farblose Nadeln vom Schmp. 132°.

¹⁰⁾ K. H. Slotta u. K. R. Jakobi, Journ. prakt. Chem. [2] **120**, 288 [1929].

¹¹⁾ Die Herstellung des α -Naphthyl-quecksilber-chlorids erfolgt entsprechend den für das α -Naphthyl-quecksilber-bromid gemachten Angaben von S. Hilpert u. G. Grüttner, B. **46**, 1686 [1913].

¹²⁾ Bis-[*p*-diphenyl]-quecksilber wird aus einer äther. Lösung von *p*-Diphenyl-magnesiumjodid und Quecksilber(II)-chlorid hergestellt; vergl. P. Pfeiffer u. P. Truskier, B. **37**, 1127 [1904].

¹³⁾ Für die Quecksilberbestimmungen löst man die Substanz unter Erwärmen in rauchender Schwefelsäure, gibt tropfenweise Perhydrol hinzu, entfernt überschüss. Perhydrol mit Kaliumpermanganat und überschüss. Permanganat mit Oxalsäure und fällt das Quecksilber als Sulfid.

p-Chlor-benzoesäureester des Oxymethyl-*p*-tolyl-quecksilbers (III): Man trägt 11.0 g *p*-Tolyl-quecksilber-*p*-chlor-benzoat in eine äther. Lösung von 5 bis 6 g Diazomethan ein und verfährt weiter wie bei der Herstellung des Benzoessäureesters I. Es wird ein gelbliches Öl erhalten, aus dem die Verbindung sofort auskristallisiert; Ausb. an Rohprodukt etwa 20% d. Theorie. Aus Methylalkohol farblose Blättchen vom Schmp. 97–99°. Als Nebenprodukt bildet sich der Methylester der *p*-Chlor-benzoesäure vom Schmp. 44°. Der *p*-Chlor-benzoesäureester III ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Äther und Benzol, weniger löslich in Methylalkohol, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

$C_{15}H_{13}O_2ClHg$ (461.2) Ber. C 39.03 H 2.84 Hg 43.49 Gef. C 39.76 H 2.99 Hg 43.53

Benzoessäureester des Oxymethyl- α -naphthyl-quecksilbers (IV): Man trägt in die aus 5 g Nitrosomethylharnstoff hergestellte äther. Lösung von etwa 2 g Diazomethan 4.4 g feingepulvertes α -Naphthyl-quecksilber-benzoat in kleinen Anteilen ein. Dabei tritt heftige Stickstoff-Entwicklung auf. Man läßt 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, kocht 10 Min. unter Rückfluß, filtriert und destilliert den Äther und überschüss. Diazomethan ab. Es hinterbleibt ein gelbliches Öl, das mit wenig Schwefelkohlenstoff versetzt wird. Nach 24 Stdn. hat sich die Verbindung ausgeschieden. Aus Äthylalkohol kleine Kristalle vom Schmp. 78°; Ausb. 13% d. Theorie. Die Verbindung ist gut löslich in Aceton, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Benzol.

$C_{16}H_{14}O_2Hg$ (462.7) Ber. C 46.68 H 3.05 Gef. C 47.18 H 3.45

Erwärmt man die Verbindung vorsichtig in methanol. Lösung mit konz. Salzsäure, so erhält man den Benzoessäureester des Oxymethyl-quecksilber-chlorids (XII). Aus Methanol feine Nadeln vom Schmp. 68°; Ausb. 50% d. Theorie. Das bei der Spaltung entstehende Naphthalin kann durch Wasserdampfdestillation isoliert werden.

Salicylsäureester des Oxymethyl- α -naphthyl-quecksilbers (V): Eine Lösung von 4.6 g α -Naphthyl-quecksilber-salicylat in 500 ccm Benzol gibt man in eine äther. Lösung von etwa 2 g Diazomethan, läßt 24 Stdn. stehen, filtriert und destilliert den Äther und überschüss. Diazomethan ab. Man erhält ein gelbliches Öl, aus dem die Verbindung bald auskristallisiert. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol bildet sie farblose Kristalle vom Schmp. 126°; die Ausbeute beträgt etwa 16% d. Theorie. Die Verbindung löst sich gut in Aceton, Chloroform, Benzol, weniger gut in Methyl- und Äthylalkohol.

$C_{18}H_{14}O_3Hg$ (478.7) Ber. C 45.12 H 2.95 Gef. C 45.94 H 2.98

p-Nitro-benzoesäureester des Oxymethyl- α -naphthyl-quecksilbers (VI): In eine äther. Lösung von etwa 2 g Diazomethan trägt man 4.9 g α -Naphthyl-quecksilber-*p*-nitro-benzoat in fester Form in kleinen Anteilen ein. Es tritt heftige Stickstoff-Entwicklung auf. Nach 24 Stdn. filtriert man ab und destilliert den Äther und nicht umgesetztes Diazomethan ab. Es bleibt ein Öl zurück, das mit wenig Alkohol versetzt wird. Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich die Verbindung in gelblichen Kristallen aus. Nach dem Umkristallisieren aus Äthylalkohol zeigt sie den Schmp. 136°. Sie wird in einer Ausbeute von 13% d. Th. erhalten. Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton und Benzol, in Äthylalkohol ist sie in der Hitze löslich.

$C_{18}H_{13}O_4NHg$ (507.7) Ber. N 2.76 Gef. N 2.86

Benzoessäureester des Oxymethyl- β -naphthyl-quecksilbers (VII): 4.4 g β -Naphthyl-quecksilber-benzoat werden in wenig Benzol gelöst und langsam zu einer Lösung von etwa 2 g Diazomethan in Äther gegeben. Es tritt sofort eine Fällung ein, und die Stickstoff-Entwicklung bleibt gering. Man läßt 12 Stdn. stehen, filtriert, befreit das Filtrat auf einem mäßig erwärmten Wasserbad vom überschüss. Diazomethan und Äther und entfernt das Benzol durch Destillation i. Vak. Man erhält ein Öl, aus dem nach kurzer Zeit reichlich Bis- $[\beta$ -naphthyl]-quecksilber ausfällt. Das restliche Öl wird mit wenig Alkohol versetzt. Aus der Lösung scheiden sich farblose Kristalle des Esters VII ab, die nach dem Umkristallisieren aus Äthylalkohol den Schmp. 91° haben und in einer Ausbeute von 18% d. Th. erhalten werden. In den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln ist die Verbindung gut löslich.

$C_{18}H_{14}O_4Hg$ (462.7) Ber. C 46.68 H 3.05 Gef. C 46.87 H 3.32

Salicylsäureester des Oxymethyl- β -naphthyl-quecksilbers (VIII): Die Verbindung wird entsprechend dem Benzoesäureester VII dargestellt, indem in die äther. Lösung von 2 g Diazomethan eine Lösung von 4.6 g β -Naphthyl-quecksilber-salicylat in wenig Benzol gegeben wird. Nach Entfernung des Äthers und unverbrauchten Diazomethans wird das Benzol i. Vak. abdestilliert, wobei Bis-[β -naphthyl]-quecksilber auskristallisiert. Das Filtrat wird auf dem Wasserbad weitgehend eingeeengt. Dabei bildet sich ein gelbliches Öl, das in wenig Aceton unter Erwärmen gelöst wird. Beim längeren Stehen der Lösung scheiden sich gelbliche Kristalle des Salicylsäureesters VIII ab, die aus Alkohol und Aceton umkristallisiert den Schmp. 85° zeigen; Ausb. 25% d. Theorie. In Aceton und Benzol gut, in Alkohol weniger gut löslich.

$C_{18}H_{14}O_3Hg$ (478.7) Ber. C 45.12 H 2.95 Gef. C 45.32 H 2.98

Durch Behandeln der Verbindung mit Salzsäure bildet sich der Salicylsäureester des Oxymethyl-quecksilber-chlorids (XIII) vom Schmp. 132°.

Benzoesäureester des Oxymethyl-*p*-diphenyl-quecksilbers (IX): 4.7 g *p*-Diphenyl-quecksilber-benzoat werden in fester Form in eine äther. Lösung von etwa 2 g Diazomethan eingetragen, wobei kräftige Stickstoff-Entwicklung eintritt. Man läßt 12 Std. stehen, filtriert und destilliert überschüss. Diazomethan und den Äther ab. Aus der Lösung kristallisiert zunächst Bis-[*p*-diphenyl]-quecksilber und dann der Benzoesäureester IX. Aus Aceton farblose Kristalle vom Schmp. 96°; Ausb. 15% d. Theorie. Die Verbindung ist in Aceton und Benzol leicht löslich, in Alkohol weniger gut löslich.

$C_{20}H_{16}O_2Hg$ (488.7) Ber. C 49.11 H 3.30 Hg 41.04 Gef. C 51.04 H 3.27 Hg 40.92

Salicylsäureester des Oxymethyl-*p*-diphenyl-quecksilbers (X): Die Herstellung erfolgt entsprechend der des Benzoesäureesters IX aus 4.9 g *p*-Diphenyl-quecksilber-salicylat und einer äther. Lösung von 2 g Diazomethan. Man erhält feine Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Äthylalkohol und Aceton den Schmp. 118° haben. Die Verbindung wird in einer Ausbeute von 19% d. Th. gewonnen; sie ist in Aceton und Benzol leicht, in Alkohol sehr schwer löslich.

$C_{20}H_{16}O_3Hg$ (504.7) Ber. C 47.55 H 3.19 Hg 39.74 Gef. C 46.68 H 3.15 Hg 39.51

p-Nitro-benzoesäureester des Oxymethyl-*p*-diphenyl-quecksilbers (XI): Die Verbindung wird hergestellt aus einer Lösung von 2 g Diazomethan in Äther und 5.1 g *p*-Diphenyl-quecksilber-*p*-nitro-benzoat. Es entsteht ein Öl, aus dem sich nach Zusatz von einigen cem Alkohol nach mehrtägigem Stehen gelbliche Kristalle vom Schmp. 112° ausscheiden; die Ausbeute erreicht 24% d. Theorie. In Benzol und Aceton ist die Verbindung leicht löslich.

$C_{20}H_{15}O_4NHg$ (533.7) Ber. N 2.62 Gef. N 2.79

Behandelt man die Verbindung in Aceton mit Salzsäure, so entsteht der *p*-Nitro-benzoesäureester des Oxymethyl-quecksilber-chlorids XIV. Er bildet aus Methanol umkristallisiert gelbliche Nadeln vom Schmp. 148°.

$C_8H_4O_4NClHg$ (416.1) Ber. Cl 8.52 N 3.36 Gef. Cl 8.53 N 3.80