

100. Jean D'Ans, Hans Zimmer und Helmut Bergmann: Notiz über eine Synthese des Diphenylquecksilbers unter Vermeidung der Bildung von Phenylquecksilberhalogeniden*)

[Lehrstuhl für allgemeine und technische Chemie der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 4. März 1952)

Die Herstellung von Diphenylquecksilber aus Quecksilber(II)-chlorid und Phenylmagnesiumbromid konnte so verbessert werden, daß das Diphenylquecksilber in guter Reinheit mit 85% der theoretischen Ausbeute erhalten wird. Das bei der bisher üblichen Herstellung als Nebenprodukt entstehende Phenylquecksilberhalogenid wurde als isomorphe Mischung von Phenylquecksilberchlorid und -bromid erkannt. Damit wird die Discrepanz der Literaturangaben über die Schmelzpunkte dieser beiden Verbindungen aufgeklärt.

Bei der wiederholten Herstellung von Diphenylquecksilber nach P. Pfeiffer und P. Truskier¹⁾ erhielten wir nur unbefriedigende Ausbeuten, da immer beträchtliche Mengen an unerwünschtem Phenylquecksilberhalogenid nebenher entstanden²⁾. Bei der Reaktionstemperatur von etwa 60° verläuft die Hauptreaktion nur nach $C_6H_5MgBr + HgCl_2 \rightarrow C_6H_5HgCl + MgBrCl$.

Durch Abdestillieren des Äthers nach der Hauptreaktion und Zugeben von Xylol gelingt es, durch die erzielte Erhöhung der Temperatur auf etwa 75° und Vermeidung jeglicher, auch örtlicher Erhitzung über 95° zu erreichen, daß fast ausschließlich Diphenylquecksilber gebildet wird. Zur Erzielung hoher Ausbeuten an Diphenylquecksilber ist es weiter notwendig, die Grignard-Lösung von nicht umgesetztem Magnesiummetall zu befreien, da metallisches Magnesium Quecksilber(II)-chlorid reduziert.

Bei der Identifizierung der Phenylquecksilbersalze, die bei der üblichen Herstellungsmethode entstehen, stellten wir beim wiederholten Umkristallisieren der Substanz aus Xylol fest, daß der Schmelzpunkt eines Teiles des Reaktionsproduktes auf 276° anstieg, während ein anderer Teil bei 251° schmolz. Eine qualitative Analyse des hochschmelzenden Stoffes auf Halogen ergab nur Brom; es handelte sich also um Phenylquecksilberbromid³⁾. Mit einem nach W. Steinkopf⁴⁾ hergestellten reinen Produkt trat keine Schmelzpunktserniedrigung ein. Die in der Literatur^{5,6,7)} angegebenen Schmelzpunkte des Phenylquecksilberchlorids differieren stark; wir vermuteten, daß

*) Herrn Geheimrat Professor Dr. H. Wieland, dessen bahnbrechende Arbeiten für meine Untersuchungen über Wasserstoffperoxyd-Derivate und Autoxydationsvorgänge Vorbild sind, zu seinem 75. Geburtstag in Verehrung zugeeignet. J. D'Ans.

¹⁾ B. 37, 1127 [1904].

²⁾ Die Synthese nach H. Gilman und R. E. Brown (C. 1929 I, 2404 und C. 1930 II, 2509) ist apparativ umständlicher und benötigt außerdem mehr Zeit.

³⁾ Handbook of Chemistry and Physics, 28th Edition, New York 1944: Schmp. 276°; auch der dort angegebene Schmp. des Chlorids, 251°, stimmt mit unserem Wert überein.

⁴⁾ A. 418, 329 [1918]: $Hg(C_6H_5)_2 + HgBr_2 \xrightarrow{sd. CH_3OH} 2 BrHgC_6H_5$.

⁵⁾ E. Dreher u. R. Otto, A. 154, 112 [1870]: Schmp. 251°.

⁶⁾ W. Slotta u. K. Jacobi, Journ. prakt. Chem. [2] 120, 249 [1929]: Schmp. 271°.

⁷⁾ A. N. Nesmejanow, B. 62, 1010 [1929]: Schmp. 258°.

dies auf einen Bromidgehalt zurückzuführen sei und nahmen deshalb ein Schmelzpunktsdiagramm des Systems Phenylquecksilberchlorid-Phenylquecksilberbromid mit einfachsten Mitteln auf. Auch das Chlorid war aus Diphenylquecksilber und Quecksilber(II)-chlorid⁴⁾ rein hergestellt worden. Vor der Aufnahme der Schmelzpunktsintervalle haben wir jeweils das Gemisch Chlorid-Bromid sorgfältig aus einer Schmelze erstarren lassen.

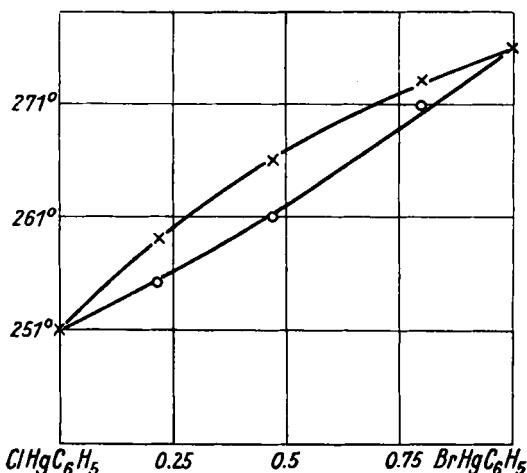


Abbildung. Schmelzpunktsdiagramm Phenylquecksilberchlorid-Phenylquecksilberbromid
 o---o = Beginn des Sinterns, x---x = vollständiges Schmelzen

Das Diagramm bestätigt unsere Annahme, denn der Schmelzpunkt des Phenylquecksilberchlorids steigt auf Zusatz des Bromids sofort an, und es ist kein Eutektikum angedeutet.

Der Schmelzpunkt des Phenylquecksilberchlorids ist demzufolge mit 251°, der des Phenylquecksilberbromids mit 276° anzusetzen. Die Umsetzung zwischen Phenylmagnesiumjodid und Quecksilber(II)-chlorid, nach P. Pfeiffer und P. Truskier¹⁾ durchgeführt, ergab ebenfalls wenig Diphenylquecksilber neben einem Gemisch aus Phenylquecksilberjodid⁸⁾ und Phenylquecksilberchlorid. Das isolierte Jodid, Schmp. 265–267°, gab mit reinstem, aus Diphenylquecksilber und Quecksilberjodid hergestelltem Material keine Schmelzpunktserniedrigung. Die bei den bisher üblichen Ansätzen aus den Mischungen gewonnenen Phenylquecksilberhalogenide zeigen mit dem reinen Produkt übereinstimmende Debye-Scherrer-Diagramme. Trotz ihrer äußerst geringen Löslichkeit sind, wie aus den beschriebenen Versuchen hervorgeht, die Phenylquecksilberhalogenide in der Lage, ihr Halogen auszutauschen.

In der Reihe der aliphatischen Quecksilberverbindungen sind bei der Herstellung durch Grignard-Synthesen einige analog verlaufende Umsetzungen bekannt. So entsteht bei der Einwirkung von *n*-Butyl-magnesiumbromid auf einen Überschuß von Quecksilber(II)-chlorid ein Gemisch von nahezu gleichen Teilen des *n*-Butyl-quecksilberchlorids

⁸⁾ A. N. Nesmejanow, s. Fußn. ⁷⁾: Schmp. 269°.

und -bromids⁹). Durch Umsetzung von Äthylmagnesiumbromid mit wenig überschüssigem Quecksilber(II)-chlorid entsteht ebenfalls ein Gemisch der beiden Halogenide^{10,11}).

H. Bergmann dankt für ein Stipendium des Verbandes der Chemischen Industrie, Fond der Chemie.

Beschreibung der Versuche

Quecksilberdiphenyl: Aus 32 g (1.33 Grammatom) Magnesiumspänen, 256 g (1.6 Mol) frisch dest. Brombenzol und 400 ccm absol. Äther wird in einer Stickstoff-Atmosphäre in sonst üblicher Weise die Grignard-Lösung hergestellt. Zur Entfernung des geringfügigen, teilweise staubfeinen Mg-Rückstandes wird die Lösung mittels eines Hebers, der mit Glaswolle versehen ist, durch Stickstoff in einen anderen mit Stickstoff gefüllten Kolben gedrückt. Dann werden nach Zufügen von 100 ccm absol. Äther unter kräftigem Turbinieren unter Rückfluß 136 g (0.5 Mol) Quecksilber(II)-chlorid in kleinen Anteilen (je 5–7 g) im Verlauf von $\frac{1}{2}$ Stde. zugesetzt; über dem Reaktionsgemisch wird dabei eine Stickstoffatmosphäre aufrechterhalten. Nach Zugabe des ganzen Quecksilber(II)-chlorides werden 100 ccm absol. Äther, um den Verdampfungsverlust zu ersetzen, zugefügt und zunächst 2 Stdn. auf dem Wasserbade auf 45° erhitzt, wobei ein Teil des Äthers mit dem Stickstoff entweicht. Dann werden 300 ccm absol. Xylol zugesetzt, worauf die Temperatur auf 75° gesteigert werden kann. Nach weiterer 2 Stdn. werden nochmals 300 ccm absol. Xylol zugesetzt und noch 4 Stdn. auf 90° erhitzt. Während der gesamten Reaktionsdauer wird so kräftig gerührt, daß der gebildete Niederschlag sich nicht absetzt. Nach dem Erkalten wird die Äther-Xylol-Lösung vom Rückstand abgesaugt; dieser wird mit Xylol erschöpfend ausgezogen und darauf verworfen. Das Reaktionsgemisch wird unter Außenkühlung mit Eis und verd. Salzsäure zersetzt, die organische Schicht abgetrennt, mit der Xylol-Lösung, die zum Extrahieren des Niederschlags diente, vereinigt, mit Calciumchlorid getrocknet, filtriert und i. Vak. der Wasserstrahlpumpe das Lösungsmittel abgedampft; der krist., fast farblose Rückstand ist Quecksilberdiphenyl. Die Ausbeute beträgt über 150 g (85% d.Th.), Schmp. 121–125°; aus Methanol umkristallisiert Schmp. 125°.

101. Jean D'Ans und Hans Zimmer: Der Einfluß von Katalysatoren auf den Verlauf der Friesschen Reaktion^{*)}

[Lehrstuhl für allgemeine und technische Chemie der Technischen Universität, Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 4. März 1952)

Es werden die gebräuchlichsten Katalysatoren zur Einleitung einer Friesschen Reaktion sowie einige bisher nicht benutzte Halogenide und Organometallhalogenide auf ihre Wirksamkeit untersucht. Es zeigt sich, daß bei Umlagerungen von α -Naphthylacetat in Nitrobenzol als Lösungsmittel die erzielte Ausbeute und auch die Richtung der Isomerisierung vom benutzten Metallhalogenid abhängt. Bei Umlagerungen ohne Lösungsmittel werden dagegen nur die Ausbeuten an Oxyketon beeinflußt.

Die Friessche Reaktion, die eine Umlagerung eines Phenoesters in ein Oxyketon unter Mitwirkung eines Metallhalogenides darstellt, läßt sich mit

⁹⁾ C. S. Marvel u. V. L. Gould, Journ. Amer. chem. Soc. 44, 153 [1922].

¹⁰⁾ P. Rumpf, C. 1948 II, 1453.

¹¹⁾ Vergl. hierzu die Monographie von F. Runge, Organometallverbindungen, Stuttgart 1944; F. Whitmore, Org. Compounds of Mercury, New York 1921, beschreibt keinen Halogen austausch.

^{*)} Diese Arbeit ist wie die vorstehende Herrn Geheimrat Professor Dr. H. Wieland zu seinem 75. Geburtstag gewidmet.