

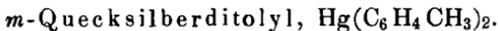
132. A. Michaelis: Ueber einige Quecksilberverbindungen der aromatischen Reihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingeg. am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Da zur Darstellung einer Reihe von aromatischen Phosphor-, Arsen-Borverbindungen u. s. w. die Anwendung der entsprechenden Quecksilberverbindungen nöthig ist, so hatten für mich dieselben ein besonderes Interesse. Ich habe deshalb von einigen meiner Schüler eine Reihe noch nicht bekannter aromatischer Quecksilberverbindungen darstellen lassen, die zum grössten Theil weiter mit anorganischen Chloriden umgesetzt wurden. Da diese Quecksilberverbindungen auch sonst von Interesse sind, so theile ich die Darstellung und Eigenschaften derselben hier mit.

Von den drei isomeren Quecksilberditolylen sind die *o*- und *p*-Verbindung durch die Untersuchungen von Ladenburg¹⁾ sowie von La Coste und Michaelis²⁾ hinlänglich bekannt. Die *m*-Verbindung war dagegen noch nicht dargestellt. Ich habe dieselbe von Hrn. Dr. Berghegger untersuchen, sowie eine Reihe von Derivaten derselben darstellen lassen³⁾.



Zur Darstellung dieser Verbindung wird entsprechend der allgemeinen Methode von Dreher und Otto *m*-Bromtoluol mit Natriumamalgam, Xylol und Essigäther erhitzt. Das dazu nöthige *m*-Bromtoluol war nach der von A. Wroblewsky⁴⁾ angegebenen von A. Grete⁵⁾ verbesserten Methode durch Bromiren von Acetoluid (Gemisch der *o*- und *p*-Verbindung), Abspalten des *m*-Bromtoluidins und Diazotiren desselben in alkoholischer Lösung erhalten. Die Gewinnung dieser Verbindung mit einigermaassen befriedigender Ausbeute gelingt nur bei sehr exacten Arbeiten⁶⁾.

Gleiche Volumina des reinen völlig trocknen *m*-Bromtoluols und bei 136—140° siedenden Steinkohlen-Xylols werden mit $\frac{1}{10}$ Volum Essigester vermischt und in einem geräumigen Kolben mit 2.7 bis 3 procentigem Natriumamalgam, das die doppelte der berechneten

¹⁾ Ann. d. Chem. 173, 162. ²⁾ Ann. d. Chem. 201, 184.

³⁾ Das vermittelt des *m*-Quecksilberditolyls erhaltene *m*-Tolylchlorphosphin wird in einer grösseren Abhandlung über die Chlorphosphine am anderen Ort näher beschrieben werden.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 168, 155. ⁵⁾ Ann. d. Chem. 177, 231.

⁶⁾ Die genauere Beschreibung der Darstellung ist angegeben: Eisenlohr: Ueber das *m*-Tritolylarsin; Berghegger: Ueber *m*-Quecksilberditolyl und *m*-Tolylphosphorverbindungen, Inaugural-Dissertationen, Rostock 1893 und 1894.

Menge von Natrium enthält, 6 bis 8 Stunden am Rückflusskühler im Oelbad auf 180° erhitzt. Nach Beendigung der Reaction hat sich ein dicker gelber Kuchen von Bromnatrium gebildet, während das Quecksilberditolyl zum grössten Theil in dem darüberstehenden Xylol gelöst ist. Das letztere wird alsdann möglichst rein abgegossen und filtrirt, worauf der Rückstand mehrmals mit Benzol ausgezogen wird. Um eine gute Ausbeute zu erzielen, ist es rathsam, immer nur kleine Portionen auf einmal zu verarbeiten. Beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt das *m*-Quecksilberditolyl in gelblichen Krystallen zurück, die sich stark an der Wandung der Krystallisationsschale hinaufziehen. Um die Verbindung völlig rein zu erhalten, wird sie am besten aus warmem Essigester umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 44.00, H 3.70,
 Gef. » » 43.46, 43.51, » 3.90, 3.43.
 Ber. Procente: Hg 52.30.
 Gef. • » 52.37.

Das *m*-Quecksilberditolyl bildet farblose oder schwach gelb gefärbte Nadeln, die bei 102° schmelzen und schon in kaltem Benzol, sowie in Chloroform, Aceton und Essigester, schwer in Alkohol, Aether und Petroläther löslich sind. Es schmilzt also niedriger als die *o*-Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 170° liegt und bedeutend niedriger als das *p*-Quecksilberditolyl, welches erst bei 235° schmilzt. Mit concentrirter Salzsäure gekocht geht das *m*-Quecksilberditolyl vollkommen in Lösung, indem es quantitativ in Toluol und Quecksilberchlorid zerfällt.

Die Ausbeute an der *m*-Verbindung beträgt etwa 50 pCt. des angewandten *m*-Bromtoluols.

m-Quecksilbertolylchlorid, Cl. Hg. C₆H₅CH₃.

Diese Verbindung ist schon früher von Michaelis und Genzken¹⁾ aus dem *m*-Tritolylstibinoquecksilberchlorid, (C₇H₇)₃Sb, HgCl₂, durch Kochen mit Alkohol erhalten worden. Aus dem *m*-Quecksilberditolyl wird sie leicht durch Erhitzen mit alkoholischem Quecksilberchlorid erhalten. Beim Erkalten der Lösung scheidet sie sich sofort krystallinisch aus.

Analyse: Ber. Procente: Cl 10.87.
 Gef. » » 10.70.

Das *m*-Quecksilbertolylchlorid krystallisirt in weissen, büschelförmig angeordneten Nadeln, die bei 159—160° schmelzen und in Chloroform- und Benzol leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Beim Erhitzen im Reagensglas sublimirt es unzersetzt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 242, 185.

m-Quecksilbertolylbromid, Br. Hg. C₆H₄CH₃.

Ebenso wie das Chlorid wird diese Verbindung durch Erhitzen von Quecksilberditolyl mit alkoholischem Quecksilberbromid erhalten,

Analyse: Ber. Procente: Br 21.56.
Gef. » » 21.22.

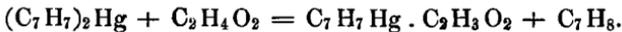
Sie krystallisirt aus sehr viel Alkohol in weissen langen Nadeln die bei 183—184° schmelzen.

m-Quecksilbertolyljodid, J. Hg. C₆H₄CH₃,

krystallisirt aus Alkohol in weissen perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 161—162° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: J 30.33.
Gef. » » 29.89.

Ebenso leicht wie mit Quecksilberchlorid u. s. w. setzt sich das *m*-Quecksilberditolyl mit organischen Säuren um, wobei die betreffenden Säurederivate und Toluol entstehen:



Diese Säureverbindungen sind alle leicht und schön krystallisirt zu erhalten.

m-Quecksilbertolylacetat, CH₃ · CO₂ · Hg · C₆H₄CH₃,

krystallisirt beim Verdünnen einer heissen Lösung von Quecksilberditolyl in Eisessig mit Wasser in schönen weissen Nadeln, die sich zu grossen runden Kuppen anordnen.

Analyse: Ber. Procente: C 30.91, H 2.86.
Gef. » » 30.48, » 3.08.

Die Verbindung schmilzt bei 83—84° und ist in kaltem Wasser schwer, in heissem und in Alkohol leicht löslich.

m-Quecksilbertolylformiat, Hg $\left\langle \begin{array}{l} CO_2H \\ C_6H_4CH_3 \end{array} \right.$,

scheidet sich beim Verdünnen der Lösung von Quecksilberditolyl in heisser concentrirter Ameisensäure mit viel Wasser in langen Nadeln aus, die bei 106° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: C 28.54, H 2.38.
Gef. » » 28.47, » 2.68.

m-Quecksilbertolylpropionat, C₂H₅ · CO₂ · Hg · C₆H₄CH₃,

bildet lange weisse Nadeln, die bei 102° schmelzen und in kaltem Wasser nicht, in heissem wenig, in Alkohol leicht löslich sind.

Analyse: Ber. Procente: C 32.93, H 3.30.
Gef. » » 32.46, » 3.57.

Eine weitere Reihe von aromatischen Quecksilberverbindungen ist von Hrn. B. Sonnenkolb dargestellt worden, nämlich das Quecksilberdispseudocumyl, Quecksilberdimesityl, Quecksilberdicymyl und Quecksilberdiphenylphenyl.

Quecksilberdispseudocumyl, $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)_2$.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Verbindung diene das durch directes Bromiren von Pseudocumol bei Gegenwart von Jod erhaltene Monobrompseudocumol von der Stellung 1346 (Br in 6) das bei 73° schmilzt. Dieses wurde in der oben angegebenen Weise unter Anwendung von $1\frac{1}{2}$ procentigem Natriumamalgam in die Quecksilberverbindung übergeführt und letztere mit Benzol extrahirt. Aus diesem krystallisirte die Verbindung beim Verdunsten leicht.

Analyse:	Ber. Procente:	Hg	45.66,	C	49.31.
	Gef.	»	»	45.74,	» 48.88, 49.38.
	Ber. Procente:	H	5.02.		
	Gef.	»	»	4.86,	5.31.

Das Quecksilberdispseudocumyl bildet weisse Prismen, die bei 189° schmelzen und in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff leicht, schwer in siedendem und unlöslich in kaltem Alkohol sind. Es wird auch durch längeres Erhitzen mit concentrirter Salzsäure nicht zersetzt.

Die Ausbeute beträgt 28—30 pCt. der theoretischen.

Die Halogenderivate werden auch hier leicht durch Erhitzen von gleichen Molekülen des Quecksilberdispseudocumyls mit dem Halogenquecksilber in alkoholischer Lösung erhalten.

Das Chlorid, Cl. $\text{Hg} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$, bildet kleine Nadeln die bei 201° schmelzen.

Analyse:	Ber. Procente:	Cl	10.01.
	Gef.	»	» 10.02.

Das Bromid wird als mikrokrystallinisches weisses Pulver vom Schmelzpunkt 211° erhalten.

Analyse:	Ber. Procente:	Br	20.03.
	Gef.	»	» 19.44.

Das Jodid entsteht nur im reinen Zustand, wenn Quecksilberdispseudocumyl mit einem Ueberschuss von Quecksilberjodid und Alkohol im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 130 — 140° erhitzt wird, und bildet kleine weiche seidenglänzende Nadeln, die bei 196 — 197° schmelzen.

Analyse:	Ber. Procente:	J	28.47.
	Gef.	»	» 27.91.

Quecksilberdimesityl, $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)_2$.

Die unter Anwendung von reinem Monobrommesitylen dargestellte Verbindung bildet silberglänzende Nadeln, die bei 236° schmelzen und in Benzol ziemlich leicht, in Alkohol sehr schwer löslich sind. Die Ausbeute ist nur sehr gering.

Analyse:	Ber. Procente:	C	49.31,	H	5.02,	Hg	45.66.
	Gef.	»	»	49.04,	»	5.04,	» 45.36.

Die Halogenderivate des Quecksilberdimesityls sind in Alkohol bei Weitem schwerer löslich als die entsprechenden des Quecksilber-

dipseudocumyls. Das Chlorid bildet Nadeln, die bei 200° schmelzen, das Bromid schmilzt bei 194° , das Jodid (lange feine farblose Nadeln) bei 178° .

Quecksilberdicymyl, $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_7)_2$.

Diese Verbindung ist schon früher von Paternò und Colombo¹⁾ erhalten, jedoch nicht analysirt worden.

Die von mir unter Anwendung von reinem Bromcymol²⁾ dargestellte Verbindung krystallisirte aus Alkohol in weissen verfilzten Nadeln, welche bei 134° schmolzen.

Analyse: Ber. Procente: C 51.50, H 5.58, Hg 42.91.

Gef. » » 51.43, » 5.72, » 42.80.

Das Quecksilberdicymyl löst sich in Alkohol, Aether, Benzol, Xylol und Chloroform und besitzt einen eigenthümlichen Geruch. Von Salzsäure wird es beim Erhitzen ziemlich leicht zersetzt.

Die Halogenderivate lassen sich leicht erhalten und krystallisiren in glänzenden Nadeln; das Chlorid schmilzt bei 156° , das Bromid bei 163° , das besonders gut krystallisirende Jodid bei 169° .

Quecksilberdiphenylenphenyl, $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Diese Verbindung wurde unter Anwendung von *m*-Bromdiphenyl, das nach den Angaben von G. Schultz³⁾ dargestellt war (Schmelzpunkt 89°), wenn auch nur in geringer Ausbeute (10 pCt. der theoretischen) erhalten. Es krystallisirt aus Benzol in kleinen, wenig glänzenden Schuppen, die bei 216° schmelzen und ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

Analyse: Ber. Procente: C 56.91, H 3.55, Hg 39.52.

Gef. » » 56.46, » 3.63, » 39.28.

Die Verbindung ist sehr beständig, so dass sie durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure gar nicht verändert wird.

Die Halogenderivate werden am besten durch Erhitzen der Quecksilberverbindung mit Alkohol und Quecksilberhalogen im zugeschmolzenen Rohr dargestellt. Sie bilden weisse krystallinische Pulver, deren Schmelzpunkt über 325° liegt.

Erhitzt man Dibromdiphenyl, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ mit Xylol, Natriumamalgam und Essigester, so erfolgt ebenfalls Reaction und es wird eine krystallinische aromatische Quecksilberverbindung gebildet, die jedoch in allen Lösungsmitteln unlöslich war und sich deshalb nicht von fein vertheiltem Quecksilber trennen liess. Sie bildete ein feines gelbes Krystallpulver. Vielleicht liegt in derselben die durch Quecksilber geschlossene Verbindung:



vor.

¹⁾ Diese Berichte 10, 1749.

²⁾ Landolph, diese Berichte 5, 267.

³⁾ Ann. d. Chem. 174, 207.

Zum Schluss möchte ich noch bemerken, dass Versuche, ein Quecksilberacetophenon, $\text{Hg}(\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$, oder einen Quecksilberbenzoësäureester, $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, zu erhalten, resultatlos verliefen.

Rostock, März 1895.

133. A. Herre: Ueber die Thionylverbindungen einiger aromatischer Amidosäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Michaelis und Siebert¹⁾ haben früher gezeigt, dass Thionylchlorid mit der freien Amidobenzoësäure keine Thionylverbindung zu bilden vermag, sondern wasserentziehend wirkt, dass dagegen mit dem Amidobenzoësäureester ein wohlcharakterisirtes Thionylamin entsteht. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Michaelis habe ich nun untersucht, ob dies Verhalten auch für andere Amidosäuren und Amidosäureester zutrifft und zu diesem Zweck die Einwirkung von Thionylchlorid auf verschiedene Amidosäuren und deren Ester studirt. Es ergab sich, dass sowohl die Ester ungesättigter als auch durch Nitrogruppen substituirt aromatischer Säuren Thionylverbindungen zu bilden vermögen, dass aber der Eintritt von Hydroxyl in den Säureester die Bildung der Thionylverbindung verhindert. So gelang es leicht, die Thionylamine des *p*-Amidozimmtsäureesters, des Nitroamidobenzoësäureesters, sowie des Amidotoluylsäureesters zu erhalten, dagegen bildete der Amidosalicylsäureester keine Thionylverbindung, wohl aber der Amidoanissäureester. Thionylchlorid und *o*-Amidozimmtsäureester lieferten, wie vorauszusehen, Carbostyryl.

1. Thionylchlorid und *p*-Amidozimmtsäureester.

Die *p*-Amidozimmtsäure wurde nach der Methode von Gabriel²⁾ durch Reduction der Nitrosäure mit Ammoniak und Eisenvitriol erhalten. Die Fällung der Säure geschieht am besten mit Essigsäure. Die erhaltene, bei 176° schmelzende Säure wurde in Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt und Salzsäuregas eingeleitet. Beim Erkalten schied sich das salzsaure Salz des Esters in langen büschelförmig zusammengeordneten Nadeln ab. Durch Einengen kann man noch grössere Mengen des Salzes gewinnen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 274, 247.

²⁾ Diese Berichte 15, 2299.