

Das analog dargestellte Jodid scheint ähnlich wie bei den Versuchen mit Aethylen wasserfrei, also ein Butenmercurisalz, zu sein. In einem Versuche betrug die aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure gefällte Menge 50 g statt der theoretischen Menge von 59 g (aus dem Quecksilbergehalt der alkalischen Flüssigkeit berechnet). Aus absolutem Aether krystallisirt das Jodid in Spieessen, die aus Benzol oder Schwefelkohlenstoff in schönen, vollkommen einheitlichen, farblosen Prismen erhalten wurden.

C_4H_7HgJ . Ber. Hg 52.30, J 33.24, C 12.50.
Gef. » 54.54, 54.65, » 32.63, » 11.93.

Sehr complicirt zusammengesetzt ist der Niederschlag aus Butylen und möglichst neutraler Mercurisulfatlösung. Das intensiv gelbe Pulver ist in 10-procentiger Schwefelsäure fast unlöslich, beim Kochen mit Chlornatriumlösung entsteht ein pompeianisch-rothes Chlorid, das noch Calomel enthält.

Die Analyse ergab nach Abzug von 7.4 pCt. $HgCl$:

Hg 71.34, Cl 12.54, C 4.34. H 0.087.

Daraus kann man die Formel ableiten:



Diese Stoffe sind sicherlich ganz anderer Natur als die zuerst erwähnten Butanolsalze, denn sie liefern mit Alkalilaugen keine quecksilberhaltigen Lösungen.

218. Julius Sand und K. A. Hofmann: Einwirkung von Allylalkohol auf Mercurisalze.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. April.)

Die Olefine sind nach unseren vorhergehenden Mittheilungen befähigt, sich direct mit Mercurisalzen zu vereinigen. Dabei wird in weitaus überwiegender Mehrzahl der Fälle die Doppelbindung aufgehoben und es entstehen gesättigte Alkohole oder Aether, in denen ein Wasserstoffatom gegen eine Halogenquecksilbergruppe $.Hg.X$ ersetzt ist. Man kann sich diese Reactionen am einfachsten so erklären, dass die Mercurisalze in wässriger Lösung stufenweise dissociiren und dann die beiden Ionen, z. B. $ClHg^+$ und Cl^- sich an die Doppelbindungen anlagern. Aus Aethylen und Quecksilberchlorid entsteht so zunächst Chloräthylquecksilberchlorid, $Cl.H_2C.CH_2.Hg.Cl$, in welchem dann durch das Wasser das eine an Kohlenstoff gebundene Chlor hydrolysirt wird zum Alkohol $HO.H_2C.CH_2.Hg.Cl$, oder zum Aether $Cl.Hg.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.Hg.Cl$.

Demnach könnte man erwarten, dass aus einem ungesättigten Alkohol, wie z. B. dem Allylalkohol, durch Mercurisalze ein Quecksilbersubstituirtes Glykol oder dessen Aether entstände. Aber merkwürdiger Weise zeigt sich hier gerade die entgegengesetzte Tendenz zur Wasserabspaltung.

In saurer Lösung erhält man Allenquecksilbersalze $X.Hg.C_3H_3$, die aber in alkalischer Flüssigkeit Wasser aufnehmen und dadurch Allylalkoholverbindungen $X.Hg.C_3H_4.OH$ geben.

Auffallend ist die hervorragende Beständigkeit dieser beiden Körperklassen gegen Cyankalium, Schwefelwasserstoff, Jod und Jodkalium. Nur starke Salzsäure zersetzt in der Hitze, aber der hierbei wohl primär abgespaltene Allylalkohol wird sogleich weiter verändert.

Allenquecksilbersalze.

Das Nitrat, $NO_3.Hg.C_3H_3$, wurde aus 100 g Mercurinitrat in concentrirter wässriger Lösung bei Gegenwart von 20-procentiger Salpetersäure mit 8 g Allylalkohol dargestellt.

Schon nach einigen Stunden bei gewöhnlicher Temperatur ist die ganze Masse zu einem Haufwerk grosser, harter Krystalldrusen erstarrt. Man saugt ab und wäscht mit verdünnter Salpetersäure von allmählich sinkender Concentration, dann mit Alkohol und Aether. Die vacuuntrockne Substanz ergab:

Analyse für $NO_3.Hg.C_3H_3$ ($= NO_3.Hg.CH:C:CH_2$).

Ber. Hg 66.44, C 11.96, N 4.65, H 0.99.

Gef. » 66.22, 66.50, » 11.96, » 4.29, 4.16, » 1.73.

Dieses Nitrat ist in Wasser und in organischen Flüssigkeiten so gut wie unlöslich. Auch heisse 3-procentige Salzsäure löst nicht, 10-procentige Salzsäure zersetzt beim Kochen allmählich. Beim trocknen Erhitzen verpufft die Substanz mit grosser Flamme. Cyankalium, das sonst doch fast alle Quecksilberkohlenstoffbindungen löst, zersetzt diese Substanz nicht. Durch verdünnte Alkalilaugen erfolgt sehr schnell Auflösung, dabei wird aber unter Wasseraufnahme eine Allylalkoholverbindung gebildet (vgl. später).

Das saure Sulfat, $SO_4H.Hg.C_3H_3$, scheidet sich aus einer Mischung von überschüssiger, verdünnt schwefelsaurer Mercurisulfatlösung mit Allylalkohol in farblosen Krystallkrusten ab. Man wäscht diese mit verdünnter Schwefelsäure und trocknet im Vacuum.

$SO_4H.Hg.C_3H_3$. Ber. Hg 59.52, C 10.71; H 1.19.

Gef. » 59.88, » 10.42, » 2.03.

Auch dieses Salz zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus, denn Salzsäure löst selbst nach Zusatz von Bromwasser nur sehr langsam unter Zersetzung auf.

Ein Chlorid, $HgCl_2 + 2Cl.Hg.C_3H_3$, fällt aus wässriger Sublimatlösung mit Allylalkohol langsam als weisse, flockige Fällung her-

aus. Aus 100 g Quecksilberchlorid und 8 g Allylkohol in wässriger Lösung erhielten wir nach 3 Wochen 55 g des Chlorids. Das Product wird zuerst mit Wasser, dann mit heissem Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen.

$\text{HgCl}_2 + 2\text{Cl.Hg.C}_3\text{H}_3$. Ber. Hg 73.17, C 8.78, Cl 17.72, H 0.73.
Gef. » 72.90, » 8.55, » 15.93, » 0.98.

Diese Verbindung ist ein Doppelsalz von Allenquecksilberchlorid mit Quecksilberchlorid, denn durch Kalilauge wird $\frac{1}{3}$ des ganzen Quecksilbergehaltes als gelbes Quecksilberoxyd gefällt, während $\frac{2}{3}$ als Allylkoholquecksilber-Oxyd oder -Salz in die alkalische Lösung übergehen.

Dass die beiden Producte aus Allylkohol mit Quecksilber-Nitrat und -Chlorid Allenderivate und nicht Allylenverbindungen sind, folgt daraus, dass beim Erhitzen mit Salzsäure kein Acrolein oder Aceton gebildet wird. Auch sollte eine Allylenquecksilberverbindung explosiv wirken nach Analogie mit dem Mercuriacetylid. Es wäre auch garnicht zu verstehen, warum aus Allylkohol und Mercurisalzlösung ein wasserfreies Allylenproduct entstehen könnte, während doch das niedere Homologe des Allylens, nämlich das Acetylen, mit Mercurisalzen quecksilbersubstituirte Aldehyde liefert.

Unsere aus Allylkohol entstehenden, wasserfreien Salze gehen durch Lösen in Alkalilaugen unter Wasseraufnahme in einfach substituirten Allylkohol, nicht in einen Aldehyd über.

Danach kann die Stammsubstanz nur das Allen, $\text{CH}_2:\text{C}:\text{CH}_2$, sein, wenn auch dieses wegen der abnorm grossen Beständigkeit unserer Quecksilbersalze nicht frei abgeschieden werden konnte.

Vom Allen giebt es aber nur ein Monosubstitutionsproduct, und so gelangen wir für die vorhin beschriebenen Salze zu den Formeln $\text{NO}_3.\text{Hg.CH}:\text{C}:\text{CH}_2$, $\text{SO}_4\text{H.Hg.CH}:\text{C}:\text{CH}_2$ und $(\text{Cl.Hg.C}:\text{CH}_2)_2 + \text{HgCl}_2$.

Lässt man Allylkohol mit Mercurinitratlösung sehr lange stehen, so giebt das gelbgefärbte Filtrat vom Allenquecksilbernitrat beim Fällen mit viel Wasser ein gelbstichig weisses Nitrat, das durch Alkalien schwarz wird. Mit Salzsäure entsteht daraus Calomel und der Geruch nach Acrylsäure tritt auf.

Für $(\text{NO}_3.\text{Hg})(\text{HO.Hg})\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$:

Ber. Hg 74.76, C 6.72, N 2.61, H 0.93.

Gef. » 75.19, » 5.62, » 2.70, » 0.88.

Vielleicht ist dieses Nitrat ein zweifach substituirter Allylkohol von der Formel $(\text{NO}_3.\text{Hg})(\text{HO.Hg})\text{C}(\text{OH}).\text{CH}:\text{CH}_2$; wenigstens würde die Stellung der Quecksilberatome an einem hydroxyilirten Kohlenstoff die Unbeständigkeit gegen Salzsäure und die Oxydirbarkeit zu Acrylsäure verständlich machen.

Allylalkoholquecksilbersalze, X. Hg. CH:CH. CH₂. OH.

Die Einwirkungsproducte von Mercurisalzen auf Allylalkohol bei saurer Reaction sind nach dem Vorbergehenden Allenderivate X. Hg .CH:C:CH₂. Diese lösen sich sehr leicht in Alkalien unter Wasseraufnahme und werden so zu substituirtem Allylalkohol.

Das Chlorid, Cl.Hg.CH:CH. CH₂. OH, wird aus dem Allenquecksilberchloriddoppelsalz, (Cl.Hg.C₃H₃)₂ + HgCl₂, durch Lösen in 10-procentiger Kalilauge und Fällen mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure oder am besten durch Uebersättigen mit Kohlensäure erhalten. Der weisse, fein krystallinische Niederschlag hat vacuumtrocken die Zusammensetzung ClHgC₃H₅O.

Ber. Hg 68.37, C 12.31, Cl 12.14, H 1.71.

Gef. » 68.71, » 11.90, » 12.65, » 1.76.

Auch aus dem Allenquecksilbernitrat entsteht dieses Chlorid, wenn man dessen alkalische Lösung mit Salzsäure fällt, bezw. nach Zusatz von Chlorkalium mit Kohlensäure sättigt, oder mit Chlorkaliumlösung kocht. Die derben Krystalle gehen dabei allmählich in ein feines, weisses Pulver über, das durch Abschlämmen isolirt wird.

Analyse für das nach dem zuletzt genannten Verfahren gewonnene Product.

ClHgC₃H₅O. Ber. Hg 68.37, C 12.30, H 1.71.

Gef. » 68.39, » 12.12, » 1.64.

Zur Darstellung des Bromids wurde das Allenquecksilbernitrat, NO₃.Hg.C₃H₃, in 10-procentiger Kalilauge gelöst und zum Filtrate Bromkalium gegeben. Es entstand kein Niederschlag, aber beim Sättigen mit Kohlensäure fiel ein dichtes, schweres, weisses Krystallpulver nieder.

BrHgC₃H₅O. Ber. C 10.68, H 1.49.

Gef. » 10.54, » 1.38.

Das Jodid fällt ohne Einleiten von Kohlensäure aus der alkalischen Lösung des Allenquecksilbernitrats durch Jodkalium als dicker, weisser Niederschlag aus. Kocht man diesen mit der alkalischen Flüssigkeit, so löst er sich in der Hitze auf und scheidet sich beim Abkühlen in feinen Flittern wieder ab¹⁾. Zur Analyse wurden diese aus Kalilauge in der Hitze umkrystallisirt.

JHgC₃H₅O. Ber. Hg 52.28, J 33.26, C 9.38, H 1.32.

Gef. » 52.08, » 33.07, » 9.37, » 1.30.

Zur Quecksilber- und Jod-Bestimmung wurde die Substanz mit Kalk und Magnesit erhitzt, das destillirte Metall gewogen und aus dem Rückstande das Jod als Jodsilber gefällt.

¹⁾ Auffallende Aehnlichkeit mit dem polymeren Aethenjodid (C₂H₃HgJ)_n.

Die grosse Beständigkeit der Allylkoholquecksilberverbindungen folgt auch aus dem Verhalten gegen Cyankalium und gegen Schwefelwasserstoff.

Die alkalische Lösung des Nitrats, $\text{NO}_3 \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_3\text{H}_3$, giebt mit Cyankalium sofort eine dicke, weisse Fällung. Das entstandene Cyanid ist zum Unterschied vom Jodid selbst beim Kochen in Kalilauge nicht mehr löslich. Zur Reinigung wurde längere Zeit mit Kalilauge gekocht, um die zunächst noch vorhandene Beimengung der Allenverbindung vollständig in das Allylkoholquecksilbercyanid zu verwandeln.

$\text{CN} \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{O}$. Ber. Hg 70.67, C 16.96, N 4.96, H 1.77.
Gef. » 69.91, » 17.03, » 5.20, » 1.91.

Ein weisses, sehr beständiges Sulfid entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkalische Lösung des Allenquecksilbernitrates.

Kohlensäure fällt aus der mehrfach erwähnten, alkalischen Flüssigkeit ein basisches Carbonat.

Die Analyse ergab, dass auf drei Moleküle der Base $\text{HO} \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{O}$ ungefähr ein Molekül Kohlensäure trifft.

Gef. Hg 73.36, C 11.70, 12.22, H 0.93, 0.71.

Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wurden 3.84 pCt. Kohlensäure ausgetrieben.

Die vorhin beschriebenen Salze, nämlich das Chlorid, das Bromid und das basische Carbonat, lösen sich in Alkalilauge leicht auf. Durch einen quantitativen Versuch wurde ermittelt, dass auf jedes 1 Atom Quecksilber enthaltende Molekül ein Basenäquivalent zur Lösung erforderlich ist.

0.339 g des Chlorides $\text{Cl} \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{O}$ wurden in 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Kalilauge klar zur Lösung gebracht; dazu liess man $\frac{1}{10}$ -n.-Schwefelsäure fliessen. Die mit jedem Tropfen Säure entstehende dicke Wolke löste sich beim Umschwenken immer wieder auf, bis auf Zusatz von 9.7 ccm Säure bleibende Trübung erfolgte.

Demnach braucht das Chlorid 16.51 pCt. Aetzkali, um in Lösung gehalten zu werden. Nach dem Verhältniss $1 \text{ ClHgO}_3\text{H}_5\text{O} : 1 \text{ KOH}$ berechnet man 19.1 pCt. KOH.

Mit beträchtlicher Annäherung ist also ein Aequivalent Lauge erforderlich, um 1 Mol. des Chlorids zu lösen. Die Löslichkeit dieser Verbindungen in Alkalien beruht also wie bei den Aethanol- und den Aether-Quecksilbersalzen auf der, wenigstens theilweisen, Bildung der leicht löslichen freien Base $\text{HO} \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{O}$.

Auch Ammoniak löst die meisten aus Allylkohol erhaltenen Salze auf. Das Allenquecksilbernitrat z. B. löste sich in Ammoniak-

wasser und beim Verdunsten über Schwefelsäure schieden sich grosse, fettglänzende Krystalle ab, die Ammoniak enthielten. Die hieraus bereitete, wässrige Lösung gab mit Jodkalium und mit Cyankalium die charakteristischen weissen Niederschläge des Allylquecksilber-Jodids resp. -Cyanids.

Alle bis jetzt aus Allylalkohol und Mercurisalzen in saurer, wie in alkalischer Lösung dargestellten, 1 Quecksilberatom enthaltenden Verbindungen sind sehr beständig gegen Cyankalium, Schwefelwasserstoff, Jodkalium und auch gegen Jod in Alkohol. Sie unterscheiden sich dadurch wesentlich von dem Quecksilberallyljodid, $C_3H_5 : HgJ$, das Zinin¹⁾ aus Allyljodid und Quecksilber hergestellt hat. Dieses ist gewissermassen ein Reductionsproduct unserer Allen- oder Allylalkohol-Quecksilbersalze, $(C_3H_3)Hg.X$, resp. $(C_3H_3O)Hg.X$.

In diesen hat augenscheinlich die Vermehrung der Doppelbindungen, resp. der Eintritt von Hydroxyl an Stelle von Wasserstoff die Beständigkeit der Quecksilberkohlenstoffbindung wesentlich erhöht gegenüber dem Zinin'schen Jodid. Damit hängt aber auch zusammen, dass aus unseren Verbindungen die quecksilberfreie Stammsubstanz nicht isolirt werden konnte. 20-procentige Salzsäure zersetzt allerdings beim Kochen, aber unter solchen Umständen geht Allylalkohol²⁾ über in ein Gemisch von Allylchlorid, Allyläther, Propylen glykol, Methyläthylacrolein und Propionaldehyd.

Doch konnten wir beim Behandeln unseres Chlorids $ClHgC_3H_5O$ mit Zink und verdünnter Salzsäure den Geruch nach Allylalkohol wahrnehmen. Permanganat oxydirt die von uns hergestellten Verbindungen sofort, wir konnten aber nur Oxalsäure nachweisen. Immerhin geht daraus hervor, dass Doppelbindungen vorhanden sind. Wäre eine durch Quecksilber substituirte Methylgruppe zugegen, dann sollte man erwarten, dass beim Kochen mit Quecksilberoxyd und Kalilauge, analog wie bei der Essigsäure, dem Alkohol oder dem Aldehyd, noch mehr Quecksilber aufgenommen würde. Aber das Chlorid $ClHgC_3H_5O$ bleibt unter solchen Umständen ganz unverändert.

Die Constitution der Verbindungen aus alkalischen Allylalkohol-quecksilberlösungen ergibt sich aus ihren nahen Beziehungen zu den Allenmercurisalzen. Diese haben die Structur des einfach substituirten Allens, nämlich $X.Hg.CH:C:CH_3$. Unter der Einwirkung von Alkalien wird Wasser aufgenommen und zwar in der Weise, dass ein substituirter Allylalkohol entsteht: $X.Hg:CH:CH.CH_3.OH$. Würde der Sauerstoff an das mittlere Kohlenstoffatom treten, dann entstünde ein Keton mit einer Methylgruppe. Diese müsste sich dann

¹⁾ Ann. d. Chem. 96, 363.

²⁾ Solonina, Journ. russ. chem. Ges. 19, 302.

weiter durch Quecksilber substituieren lassen, was nicht der Fall ist. An dem mit Quecksilber verbundenen Kohlenstoffatom befindet sich kein Sauerstoff, sonst müsste, analog wie bei dem Monochloressigsäurequecksilberderivat¹⁾, die Verbindung leicht zersetzbar sein.

219. Alfred Junghahn: Ueber die Sulfonsäuren der Acet-Xylide.

(Eingegangen am 3. Mai.)

Die *p*-Sulfonsäure des Acetanilids haben zuerst Nietzki und Benckiser²⁾ in Form ihres Natriumsalzes durch Erhitzen von sulfanilsaurem Natrium mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Auch erwähnen dieselben, dass ihnen nach dem gleichen Verfahren die Darstellung einiger homologer Sulfonsäuren in Form ihrer Natriumsalze gelungen sei. Die *m*-Sulfonsäure des Acetanilids hat in gleicher Weise später Eger³⁾ als Baryumsalz aus *m*-aminobenzolsulfonsaurem Baryum und Essigsäureanhydrid erhalten. Der Versuch von Nietzki und Benckiser, die *p*-Acetanilinsulfonsäure durch Behandlung ihres Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff zu isolieren, scheiterte an der leichten Verseifbarkeit der freien Säure.

Eine zweite Bildungsweise dieser Säure haben ferner die eben genannten Forscher⁴⁾ bei der Darstellung der 2-Nitranilin-4-sulfonsäure beobachtet. Durch Erwärmen von Acetanilid mit rauchender Schwefelsäure entstand nämlich eine Lösung der *p*-Acetanilinsulfonsäure.

Bei Sulfirungsversuchen nun, die ich mit Acet-*m*- und -*p*-Xylid anstellte, ist es mir gelungen, die entsprechenden Sulfonsäuren in reiner Form zu isolieren; unter Einhaltung der gleichen Bedingungen konnte ich schliesslich auch die Acetyl-*o*- und -*p*-Toluidinsulfonsäuren, sowie die *p*-Acetanilinsulfonsäure in freiem Zustande gewinnen.

Experimentelles.

Acetyl-1, 4, 2-Xylidin-5-Sulfonsäure.

In 130 g rauchende Schwefelsäure (von ca. 20 pCt. Schwefelsäureanhydrid-Gehalt) werden 40 g reines Acet-*p*-Xylid (vom Schmp. 140—141°) langsam eingetragen, sodass die Temperatur nicht über 40° steigt. Dann erwärmt man noch 2—3 Stdn. im Wasserbade auf

¹⁾ Diese Berichte 32, 880.

²⁾ Diese Berichte 17, 707.

³⁾ Diese Berichte 21, 2580.

⁴⁾ Diese Berichte 18, 294.