

478. Otto Dimroth: Ueber die Mercurirung  
aromatischer Verbindungen.

(IV. Mittheilung <sup>1)</sup>.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 17. Juli 1902.)

IV. Mercurirung der Phenole.

Quecksilberderivate des Phenols.

In früheren Publicationen <sup>2)</sup> wurde von mir mitgetheilt, dass aus Phenol und wässriger Mercuriacetatlösung beim Stehen bei Zimmertemperatur, rascher aber auf dem Wasserbade drei Quecksilberverbindungen neben einander entstehen, in welchen die Gruppe  $\text{Hg} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$  in Ortho- und in Para-Stellung zum Phenolhydroxyl, beziehungsweise gleichzeitig in diese beiden Positionen eingetreten ist. Die Diquecksilberverbindung wird am besten als Acetat isolirt, die beiden monosubstituirten Verbindungen werden durch Umsetzung mit Chlornatrium in die Oxyphenylquecksilberchloride übergeführt und diese nach dem früher angegebenen Verfahren getrennt. Nachzuholen bleibt noch die Angabe über die Ausbeute an den einzelnen Producten. Man erhält aus 300 g Quecksilberoxyd, in Essigsäure gelöst, und 150 g Phenol: 140 g Oxyphenylendiquecksilberdiacetat,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{Hg} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3)_2$ , 70 g *o*-Oxyphenylquecksilberchlorid,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{HgCl}(1.2)$ , und 170 g eines Gemenges von *p*-Oxyphenylquecksilberchlorid und Oxyphenylendiquecksilberdichlorid, aus welchem durch ein ziemlich mühsames Reinigungsverfahren etwa 30 g reiner Paraverbindung erhalten werden.

Die Resultate der Jodirung, Alkylierung und Benzoylierung wurden schon beschrieben. Erwähnt sei noch, dass das durch Methylierung der Orthoverbindung erhaltene *o*-Anisylquecksilberjodid,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{HgJ}(1.2)$ , durch Behandlung mit einer Lösung von Zinnchlorür in Natronlauge in *o*-Quecksilberanisyl,  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Hg}$ , übergeführt wurde <sup>3)</sup>. Das in Wasser suspendirte Jodid wurde von

<sup>1)</sup> Letzte Mittheilung: diese Berichte 35, 2032 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 2154 [1898]; 32, 758 [1899].

<sup>3)</sup> In analoger Weise reagiren alle Aryl- und Alkyl-Quecksilbersalze mit Zinnoxidulnatron. So wird Phenylquecksilberacetat, durch Lösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Wasser fein vertheilt, durch Natriumstannitlösung sofort geschwärzt, indem Zerfall in Quecksilberphenyl und Quecksilber eintritt. Wird zu einer Lösung von Aethylquecksilberchlorid in Natronlauge alkalische Zinnchlorürlösung gegeben, so tritt sofort eine schwarze Fällung ein, die sich nach kurzer Zeit unter Bildung von Quecksilber plötzlich grau färbt. Da erst von diesem Moment an Geruch nach Quecksilberäthyl auftritt, das sich in Oeltropfen abscheidet, so wird es wahrscheinlich, dass die erste schwarze Fällung aus Mercuröäthyl,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Hg} \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , besteht, welches demnach für einige Augenblicke existenzfähig ist.

dem Reductionsmittel sofort in der Kälte angegriffen. Aus dem Niederschlag, der Quecksilber und Quecksilberanisyl enthält, wurde Letzteres durch Auskochen mit Alkohol in reinem Zustand erhalten. Der Schmelzpunkt wurde bei  $108^{\circ}$  gefunden, übereinstimmend mit Michaëlis <sup>1)</sup>.

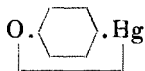
Die Oxyphenylquecksilbersalze lösen sich in verdünnter Natronlauge leicht auf; diese Lösung enthält die Natriumsalze der Oxyphenylquecksilberhydroxyde <sup>2)</sup>; Kohlensäure fällt daraus weisse, pulvrige Niederschläge, welche weniger Wasser enthalten als der Zusammensetzung der Oxyphenylquecksilberhydroxyde entspricht. Die Orthoverbindung besitzt die Formel  $C_6H_4HgO$  <sup>3)</sup>, ist also durch Abspaltung von einem Molekül Wasser aus *o*-Oxyphenylquecksilberhydroxyd,  $C_6H_4(OH).Hg.OH$ , entstanden und wohl als salzartiges inneres Anhydrid zu betrachten.

Aus *p*-Oxyphenylquecksilberchlorid erhält man unter denselben Bedingungen ein noch chlorhaltiges Oxyd, das zur Reinigung mit Aceton ausgekocht und auf diese Weise chlorfrei erhalten wurde. Das im Vacuum getrocknete Product gab bei der Analyse Zahlen, die darauf schliessen lassen, dass aus zwei Molekülen *p*-Oxyphenylquecksilberhydroxyd ein Molekül Wasser ausgetreten ist, was der Formel  $HO.C_6H_4.Hg.O.Hg.C_6H_4.OH$  entspricht.

0.3661 g Sbst.: 0.3271 g  $CO_2$ , 0.0551 g  $H_2O$ , 0.2425 g Hg. — 0.2679 g Sbst.: 0.2330 g  $CO_2$ , 0.0342 g  $H_2O$ , 0.1776 g Hg.

$C_{12}H_{10}O_3Hg_2$ . Ber. C 23.92, H 1.96, Hg 66.44.  
Gef. » 24.36, 23.70, » 1.66, 1.42, » 66.23, 66.30.

Beim Erhitzen auf höhere Temperatur, schliesslich auf  $180^{\circ}$ , verliert die Substanz unter langsamer Zersetzung allmählich an Gewicht, ohne dass jemals Constanz erreicht wird. Ein dem *o*-Phenylenquecksilberoxyd entsprechender Körper:



scheint demnach nicht existenzfähig zu sein.

Das Oxyd ist unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln, nur in kochendem Phenol löst es sich auf und kann daraus auf Alkoholzusatz als krystallinisches Pulver erhalten werden; doch scheint dabei in geringem Maasse Zersetzung einzutreten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 257 [1894].

<sup>2)</sup> Ein entsprechendes Natriumsalz des *p*-Kresols wurde analysirt, siehe unten.

<sup>3)</sup> Analyse und Molekulargewichtsbestimmung diese Berichte 32, 764 [1899].

### Untersuchung des Hydrargyrum carbolicum.

Dies Präparat wird<sup>1)</sup> durch Erwärmen von Quecksilberchlorid mit Phenolnatrium in alkoholischer Lösung hergestellt; es war zu erwarten, dass durch ein solches Verfahren im Kern mercurirte Phenole gebildet würden. Die Untersuchung eines von Merck bezogenen Präparates bestätigte diesen Schluss. Dasselbe bildete ein weisses, chlorfreies Pulver, das sich in verdünnter Natronlauge klar löste. Aus der alkalischen Lösung fielen auf Zusatz von Kochsalz und Essigsäure Chloride aus. Sie wurden abgesaugt, getrocknet und zuerst mit kaltem Alkohol ausgezogen, der reichliche Mengen von *o*-Oxyphenylquecksilberchlorid aufnahm. Der Rückstand wurde mit heissem Alkohol extrahirt. Das Lösliche, aus Aceton umkrystallisirt, gab die charakteristischen Blättchen des *p*-Oxyphenylquecksilberchlorids vom Schmp. 224—225°. Der letzte Rückstand endlich, noch weiter mit Aceton extrahirt, erwies sich als identisch mit Oxyphenylen-diquecksilberdichlorid.

Nach diesem Befund ist das Hydrargyrum carbolicum keineswegs als Mercurisalz des Phenols,  $C_6H_5 \cdot O \cdot Hg \cdot O \cdot C_6H_5$ , anzusprechen, wie dies bis jetzt geschah, sondern es ist vielmehr ein Gemisch der drei Oxyphenylquecksilberoxyde.

*o*-Quecksilberphenol,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot C_6H_4 \cdot OH(1.2)$ , wird aus *o*-Oxyphenylquecksilberchlorid mit Natriumthiosulfat erhalten. Zuerst entsteht eine klare Lösung, die sich in wenigen Augenblicken trübt. Allmählich an Menge zunehmend, scheidet sich *o*-Quecksilberphenol als weisses Pulver aus. Die Umwandlung verläuft zweifellos in zwei Phasen, zunächst bildet sich *o*-oxyphenylquecksilberthiosulfosaures Natrium,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot S_2O_3Na$ , welches dann in quecksilberthiosulfosaures Natrium und *o*-Quecksilberphenol zerfällt, genau wie aus *p*-aminophenylquecksilberthiosulfosaurem Natrium *p*-Quecksilberanilin gebildet wird<sup>2)</sup>.

*o*-Quecksilberphenol lässt sich in kleinen Mengen und bei raschem Operiren gut aus Alkohol umkrystallisiren; man erhält es daraus in Form glänzend weisser Täfelchen.

0.3466 g Subst.: 0.4717 g CO<sub>2</sub>, 0.0833 g H<sub>2</sub>O, 0.1790 g Hg.

$C_{12}H_{10}O_2Hg$ . Ber. C 37.31, H 2.59, Hg 51.81.

Gef. » 37.10, » 2.65, » 51.64.

Die Verbindung löst sich ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Essigester und Aceton. In Wasser, Aether, Benzol und Chloroform ist sie auch bei Siedetemperatur nahezu unlöslich.

<sup>1)</sup> Schmidt, pharmaceutische Chemie, 3. Aufl., II, 916; Thoms, die Arzneimittel der organischen Chemie.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 2042 [1902].

Beim Erhitzen färbt sie sich schwach grau, ohne zu schmelzen. Die alkoholische Lösung zersetzt sich allmählich beim Kochen, wobei sie eine bräunliche Farbe annimmt und Quecksilber abscheidet. *o*-Quecksilberphenol besitzt den Charakter eines Phenols, löst sich spielend in Aetzkalkien, nicht in Soda, und wird aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure unverändert wieder ausgeschieden.

#### Verhalten der Oxyphenylquecksilberverbindungen gegen salpetrige Säure.

Die Lösung von *o*-Phenylquecksilberoxyd in verdünnter Essigsäure oder Salpetersäure färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Natriumnitritlösung sofort blutroth; nach sehr kurzer Zeit scheidet sich ein dunkelrothbrauner Niederschlag aus, während die Lösung gefärbt bleibt. *p*-Oxyphenylquecksilberoxyd giebt unter denselben Umständen nur Gelbfärbung. Die Lösung von Oxyphenylendiquecksilberacetat in Essigsäure oder Salpetersäure färbt sich im ersten Augenblick gelb, dann fällt sofort ein brauner, amorpher Niederschlag aus, während sich die Lösung entfärbt.

Das Wesen dieser Reactionen ist noch nicht aufgeklärt. Es sei daran erinnert, dass Millon's Reagens, ein salpetrige Säure enthaltendes Gemenge von Mercurio- und Mercuri-Nitrat, mit Phenol und Phenolderivaten (Tyrosin, auch Eiweiss) ähnliche Farbreactionen giebt, die jedenfalls mit der Bildung organischer Quecksilberverbindungen zusammenhängen.

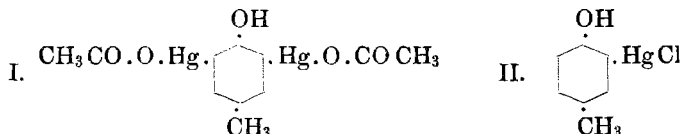
#### Quecksilberderivate des *p*-Kresols<sup>1)</sup>.

Bei der Wechselwirkung äquimolekularer Mengen von Mercuriacetat und *p*-Kresol in wässriger Lösung wird stets zugleich ein Mono- und ein Di-Quecksilbersubstitutionsproduct des *p*-Kresols erhalten und zwar in annähernd gleichen Mengen. Dabei ist es für das relative Verhältniss der Beiden ziemlich gleichgültig, ob in der Kälte oder in der Wärme gearbeitet wird. Giebt man zu einer Lösung von 21.6 g Quecksilberoxyd in  $\frac{1}{2}$  L Wasser und 18 g Eisessig 10.8 g *p*-Kresol, in wenig Alkohol gelöst, so beansprucht die Reaction bis zur Vollendung<sup>2)</sup> bei Zimmertemperatur etwa zwei Tage, bei 90° eine halbe Stunde. Führt man die Mercurirung bei Wasserbadtemperatur aus, so scheidet sich — ganz ähnlich wie bei Phenol — nur die Diquecksilberverbindung aus, und zwar sogleich in fast reiner Form.

<sup>1)</sup> Bearbeitet von Hrn. R. Metzger.

<sup>2)</sup> Erkennbar daran, dass auf Zusatz von Natronlauge nicht mehr Quecksilberoxyd gefällt wird.

Durch Krystallisation aus verdünnter Essigsäure erhält man *p*-Kresoldi-quecksilberdiacetat (I) in körnigen Krystallen, welche in luft-



trocknem Zustand noch ein Molekül Krystallwasser enthalten. Die Entfernung desselben gelingt nicht ohne gleichzeitige Abspaltung von Essigsäure. Beim Erhitzen zersetzt sich der Körper gegen 200° völlig unter Rothfärbung, ohne zu schmelzen.

0.3775 g Sbst.: 0.2799 g CO<sub>2</sub>, 0.0769 g H<sub>2</sub>O, 0.2324 g Hg. — 0.5412 g Sbst.: 0.4049 g CO<sub>2</sub>, 0.1090 g H<sub>2</sub>O, 0.3360 g Hg.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>Hg<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. C 20.54, H 2.18, Hg 62.34.  
Gef. » 20.54, 20.47, » 2.28, 2.21, » 62.56, 62.10.

Die noch warme Mutterlauge des beschriebenen Acetats lässt auf Kochsalzzusatz grosse Mengen des Monoquecksilberchlorids (II) in sehr feinen Nadeln fallen, das noch durch Chlorid der Diquecksilberverbindung verunreinigt ist. Zur Reindarstellung des Ersteren wird mit kaltem Alkohol ausgezogen, der Alkohol theilweise abdestillirt, die Substanz mit Wasser gefällt und aus heissem Benzol mehrmals umkrystallisirt. Man erhält so das *p*-Kresolquecksilberchlorid in langen, baumartig verzweigten Nadeln.

0.5288 g Sbst.: 0.4764 g CO<sub>2</sub>, 0.0994 g H<sub>2</sub>O, 0.3093 g Hg.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>OClHg. Ber. C 24.50, H 2.04, Hg 58.43.  
Gef. » 24.50, » 2.08, » 58.40.

Die Verbindung ist leicht löslich in kaltem Alkohol, sehr wenig in kaltem Benzol, ziemlich reichlich in siedendem Wasser. Sie schmilzt bei 166° zu einer klaren Flüssigkeit, die sich bei höherem Erhitzen, etwa bei 176°, unter Zersetzung trübt und bei 183° wieder fest wird.

Das entsprechende Jodid, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)(OH).HgJ, kann nicht aus der ursprünglichen, essigsäuren Lösung des Acetats durch Jodkaliumlösung erhalten werden, da in der sauren Lösung Zersetzung eintritt unter Bildung von Quecksilberjodid; dagegen lässt es sich aus dem reinen Chlorid darstellen, wenn man es in viel kochendem Wasser löst und die berechnete Menge heisse Jodkaliumlösung zugiebt. Es fällt sofort in feinen Nadelchen aus, die nur filtrirt und mit Wasser gewaschen zu werden brauchen.

0.2631 g Sbst.: 0.1836 g CO<sub>2</sub>, 0.0450 g H<sub>2</sub>O, 0.1211 g Hg. — 0.2535 g Sbst.: 0.1371 g AgJ.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>OJHg. Ber. C 19.35, H 1.61, Hg 46.14, J 29.21.  
Gef. » 19.04, » 1.90, » 46.02, » 29.20.

Färbt sich, ohne zu schmelzen, bei 145° gelblich und bei 170° roth, indem ein Theil der zersetzten Substanz sublimirt. Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform, kaum löslich in Ligroïn. Durch längeres Kochen mit Alkohol oder Benzol wird die Verbindung allmählich zersetzt, dagegen ist sie gegen siedendes Wasser beständig.

Acetat,  $C_6H_3(CH_3)(OH).Hg.O.COCH_3$ . Wird aus dem nachfolgend beschriebenen Oxyd durch Lösen in heisser, verdünnter Essigsäure erhalten. Beim Erkalten scheidet sich die Substanz in hübschen Blättchen aus, die, in ein auf 150° vorgeheiztes Bad eingetaucht, bei 163° unter Zersetzung schmelzen.

0.3536 g Sbst.: 0.3786 g  $CO_2$ , 0.0877 g  $H_2O$ , 0.1934 g Hg.

$C_9H_{10}O_3Hg$ . Ber. C 29.47, H 2.73, Hg 54.68.

Gef. » 29.20, » 2.76, » 54.70.

Oxyd,  $C_6H_3(CH_3)\begin{matrix} \text{Hg} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$ . *p*-Kresolquecksilberchlorid löst sich in

verdünnter Natronlauge klar auf; durch Kohlensäure wird ein Oxyd ausgefällt, das aus dem primär entstandenen Hydroxyd  $C_6H_3(CH_3)(OH).Hg.OH$  durch Abspaltung von Wasser gebildet wird. Dasselbe Oxyd erhält man auch, wenn die alkoholische Lösung des Chlorids in die verdünnte, siedend heisse Lösung der berechneten Menge Soda eingetragen wird. Es bildet ein weisses, feines Pulver, das in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. In heissem Phenol löst es sich auf, kann aber daraus nicht in gut krystallisirtem Zustand erhalten werden. Zur Analyse wurde die gefällte Substanz mit Wasser gut ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.3281 g Sbst.: 0.3268 g  $CO_2$ , 0.0645 g  $H_2O$ , 0.2134 g Hg.

$C_7H_6OHg$ . Ber. C 27.42, H 1.96, Hg 65.39.

Gef. » 27.24, » 2.19, » 65.04.

Natriumsalz,  $C_6H_3(CH_3)(ONa).Hg.OH$ , ist spielend löslich in Wasser, schwer in concentrirter Natronlauge und in Alkohol. Wegen seiner Zersetzlichkeit ist es nur in kleinen Portionen darzustellen. Man erwärmt das Oxyd mit wenig überschüssiger, etwa 12-procentiger Natronlauge vorsichtig, bis eben klare Lösung eintritt, und lässt dann — vor Kohlensäure geschützt — langsam erkalten. Das Salz krystallisirt in hübschen Nadeln aus, die rasch abgesaugt und mit wenig Eiswasser und hierauf mit Alkohol gewaschen werden.

0.5991 g Sbst.: 0.1169 g  $Na_2SO_4$ .

$C_7H_7O_2NaHg$ . Ber. Na 6.64. Gef. Na 6.32.

Beim Stehen am Licht tritt unter Gelbfärbung allmählich Zersetzung ein.

Die Benzoylverbindung,  $C_6H_3(CH_3)(O.CO C_6H_5)HgCl$ , wurde durch Benzoyliren nach Schotten-Baumann erhalten und durch Krystallisation aus Benzol gereinigt; sie bildet sehr feine Nadeln, die bei  $241-242^{\circ}$  schmelzen. Zur genauen Schmelzpunktsbestimmung muss das Bad vorher auf  $220^{\circ}$  angeheizt werden.

0.2198 g Sbst.: 0.3007 g  $CO_2$ , 0.0535 g  $H_2O$ , 0.980 g Hg.

$C_{14}H_{11}O_2ClHg$ . Ber. C 37.60, H 2.46, Hg 44.82.

Gef. » 37.31, » 2.58, » 44.58.

Die Einwirkung von Jod auf *p*-Kresolquecksilberjodid führt nach der Gleichung:



zu *o*-Jod-*p*-kresol. Die ätherische Lösung des reinen Jodids wird in einem Pulverglas unter Umschütteln mit etwas mehr als der berechneten Menge einer Lösung von Jod in Jodkalium versetzt, wobei sich diese momentan entfärbt. Die ätherische Schicht wird hierauf mehrmals mit concentrirter Jodkaliumlösung ausgeschüttelt, bis die letzten Spuren von Quecksilberjodid, welche in dem Aether gelöst sind, diesem entzogen sind<sup>1)</sup>. Der Aether wird mit Natriumsulfat getrocknet und dann bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen. Der Rückstand erstarrt in der Kälte zu einer krystallinischen Masse von *o*-Jod-*p*-Kresol. Durch Destillation mit Wasserdampf und Ausäthern des Destillats wurde das vorher schwach grau gefärbte Product rein erhalten.

0.2229 g Sbst.: 0.2901 g  $CO_2$ , 0.0654 g  $H_2O$ . — 0.4071 g Sbst.: 0.4067 g AgJ.

$C_7H_7OJ$ . Ber. C 35.89, H 2.99, J 54.27.

Gef. » 35.53, » 3.23, » 54.01.

*o*-Jod-*p*-Kresol schmilzt bei  $35^{\circ}$ ; es siedet bei gewöhnlichem Druck nicht ganz unzersetzt, im Vacuum ist es leicht destillirbar. Es siedet unter 12 mm Druck constant bei  $117^{\circ}$ . Das Destillat schmolz nach dem Erstarren unverändert bei  $35^{\circ}$ . Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln; aus Petroläther erhält man sie durch Verdunstung in schönen, haarförmigen Nadeln. Der Geruch ähnelt dem des Jodphenols.

Durch Einwirkung von Jod auf *p*-Kresolnatrium haben Schall und Dralle<sup>2)</sup> *o*-Jod-*p*-Kresol nicht in reinem Zustand erhalten können.

Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf die Quecksilberverbindungen des Phenols und *p*-Kresols.

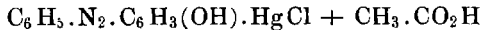
Von den Quecksilberverbindungen des Phenols lässt sich nur die orthosubstituirte glatt mit Benzoldiazoniumchlorid kuppeln, wäh-

<sup>1)</sup> Prüfung mit Schwefelwasserstoff.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 2533 [1884].

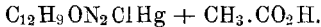
rend sowohl bei der *p*-Verbindung wie beim disubstituirten Phenol theilweise Abtrennung des Quecksilbers erfolgt.

Die Kuppelung mit *o*-Oxyphenylquecksilberchlorid lässt sich ebenso gut in alkalischer wie in essigsaurer Lösung ausführen. Lässt man eine aus 3.6 g Anilin bereitete Diazoniumchloridlösung in eine Lösung von 13.2 g *o*-Oxyphenylquecksilberchlorid in Natronlauge einfließen, so färbt sich die Lösung fast momentan bräunlich. Man filtrirt, wenn die Kuppelung beendet ist, von minimalen Flocken ab und säuert mit Essigsäure an, wobei sich die Azoverbindung als schön rothbraunes Pulver abscheidet. Am schönsten krystallisirt erhält man den Körper aus 80-procentiger Essigsäure, aus der er sich in hübschen, gelbbraunen Nadelchen von der Zusammensetzung



abscheidet. Das Molekül Eisessig ist sehr fest gebunden; es wird weder an der Luft noch im Vacuum über Natronkalk abgespalten <sup>1)</sup>, auch nicht beim Digeriren mit kaltem Wasser. Erst beim Kochen mit Wasser tritt Spaltung des Essigsäureadditionsproductes ein, die ursprüngliche braune Farbe schlägt in roth um, während das Wasser saure Reaction annimmt. Ebenso wird die Essigsäure leicht im Trockenschrank bei 102° abgegeben. Bei höherer Temperatur tritt tiefergehende Zersetzung ein.

0.5185 g Sbst. verloren bei 102° 0.0641 g = 12.36 pCt. — 0.2010 g Sbst.: 0.0820 g Hg. — 0.1945 g Sbst.: 0.0576 g AgCl. — 0.2594 g Sbst.: 13.8 ccm N (20°, 736 mm).



Ber. CH<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>H 12.11, Hg 40.60, Cl 7.21, N 5.68.

Gef. » 12.36, » 40.79, » 7.30, » 5.89.

Das Essigsäureadditionsproduct löst sich leicht in kaltem Alkohol und Aether, schwieriger in kaltem Benzol, und ist unlöslich in Wasser. Bei der Krystallisation aus Benzol dissociirt die Essigsäure zum Theil ab. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt — bei raschem Erhitzen — bei 126—128°.

Das durch Trocknen der Essigsäureverbindung bei 102° erhaltene essigsäurefreie Benzolazo-*o*-Oxyphenylquecksilberchlorid löst sich leicht in Alkohol, unschwer in Aether und Chloroform. In Benzol löst es sich in der Hitze nicht schwierig, beim Erkalten scheidet es sich in Form einer Gallerte aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 147°.

0.3869 g Sbst.: 0.4735 g CO<sub>2</sub>, 0.0715 g H<sub>2</sub>O, 0.1789 g Hg.

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>ClHg. Ber. C 33.29, H 2.08, Hg 46.28.

Gef. » 33.36, » 2.03, » 46.23.

Spritzt man die äthyl- oder methyl-alkoholische Lösung der essigsäurefreien Azoverbindung mit Wasser aus, so scheidet sich in feinen,

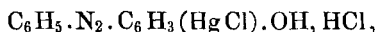
<sup>1)</sup> 0.5187 g Sbst. verloren in 5 Stunden 0.0002 g.





suchten desmotropen Formen — Oxyazokörper und Chinonhydrazone — erhalten werden können.

Benzolazo-*o*-Oxyphenylquecksilberchlorid sowie seine Essigsäureverbindung färben sich beim Uebergiessen mit verdünnten Mineralsäuren bläulich roth, indem sie Säuren addiren, beziehungsweise Essigsäure gegen Mineralsäure austauschen, ohne dass dabei Quecksilber abgespalten wird. Analysirt wurde das Chlorhydrat,



welches dargestellt wurde durch Eingiessen von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Essigsäureverbindung. Dasselbe bildet ein rothes Pulver vom Schmp.  $160^\circ$ , das nicht an der Luft, leicht aber durch Erwärmen mit Wasser seine Salzsäure verliert und gelb wird.

0.3190 g Sbst.: 0.1960 g AgCl.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ON}_2\text{ClHg} + \text{HCl}$ . Ber. Cl 15.14. Gef. Cl 15.23.

Wird Benzolazo-*o*-Oxyphenylquecksilberchlorid mit concentrirter Salzsäure gekocht, so wandelt sich das rothe Chlorhydrat in die braunrothen Krystalle der Salzsäureverbindung des *p*-Oxyazobenzols um. Zugleich entsteht Mercurichlorid. Durch Entblören mit Natriumacetat bildet sich *p*-Oxyazobenzol von bekannten Eigenschaften.

Die Kuppelung von Benzoldiazoniumchlorid mit *p*-Oxyphenylquecksilberchlorid ergiebt im Wesentlichen *p*-Oxyazobenzol, in untergeordneter Menge entsteht eine quecksilberhaltige Azoverbindung, die wegen Mangels an Material nicht eingehender untersucht wurde. Die Reaction wurde in analoger Weise wie bei der Orthoverbindung in ätzalkalischer Lösung ausgeführt, sie geht rasch vor sich; dabei scheidet sich in beträchtlicher Menge ein alkaliunlösliches, braunes Pulver aus, das der Hauptsache nach aus Quecksilberoxyd besteht, durch etwas Azokörper verunreinigt. Die braun gefärbte, alkalische Lösung wurde durch Kohlensäure gefällt. Hierauf wurde in Eisessig gelöst und in der Kälte mit wenig Kochsalzlösung versetzt. Von geringen Mengen eines braunrothen Pulvers, das herausfiel, wurde abfiltrirt und mit Wasser gefällt. Man erhielt zwei Verbindungen, die durch Krystallisation aus starker Essigsäure getrennt werden konnten. Der leichter lösliche Theil ist *p*-Oxyazobenzol, die zweite Substanz scheint ein Additionsproduct von Benzolazo-*p*-Oxyphenylquecksilberchlorid mit Essigsäure zu sein. Sie krystallisirt in gelben, warzenförmigen Gebilden, die sich im Exsiccator über Schwefelsäure oberflächlich bräunen und bei  $100^\circ$  unter Rothfärbung etwa 14 pCt. Essigsäure verlieren. Der Schmelzpunkt der getrockneten Substanz liegt bei  $130$ — $131^\circ$ . Die Analyse gab folgende Zahlen:

0.1126 g Sbst.: 0.1361 g  $\text{CO}_2$ , 0.0226 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.0515 g Hg.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ON}_2\text{ClHg}$ . Ber. C 33.19, H 2.08, Hg 46.24.

Gef. » 33.09, » 2.22, » 45.94.

Kuppelung mit Oxyphenylendiquecksilberdiacetat. Eine aus 9.3 g Anilin hergestellte Diazoniumchloridlösung wurde mit einer Lösung von 61 g Quecksilberverbindung — 1 Mol.-Gew. — in verdünnter Natronlauge bei 0° vermischt und drei Stunden stehen gelassen, wobei sich braunes Pulver ausschied. Es wurde filtrirt, das Filtrat mit Kohlensäure gefällt. Dabei wurden reichliche Mengen eines gelben, quecksilberhaltigen Pulvers gewonnen. Durch Krystallisation aus 80-procentiger Essigsäure wurden hübsche, gelbe Prismen vom Schmp. 197–198° erhalten, die sich als Benzolazo-*o*-Oxyphenylquecksilberacetat erwiesen. Es war also der in Parastellung befindliche Quecksilberrest durch die Benzolazogruppe verdrängt worden.

0.2935 g Sbst.: 0.3927 g CO<sub>2</sub>, 0.0708 g H<sub>2</sub>O, 0.1279 g Hg.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Hg. Ber. C 36.84, H 2.63, Hg 43.86.

Gef. » 36.49, » 2.65, » 43.58.

Das Acetat lässt sich durch Zusatz von Kochsalz zu der warmen Eisessiglösung in die schon beschriebene Essigsäureverbindung des Benzolazo-*o*-Oxyphenylquecksilberchlorids überführen, wodurch die Constitution bewiesen ist.

Der in kalter Natronlauge unlösliche Theil des Reactionsproducts besteht im Wesentlichen aus Quecksilberoxyd; durch warme, verdünnte Natronlauge lässt sich ihm noch ein wenig einer zweiten Azoverbindung entziehen, die durch Kohlensäure gefällt wird. Sie ist sehr leicht löslich in Eisessig. Mit Kochsalzlösung fiel ein gelbrothes Pulver aus, das sich in sehr viel kochendem Eisessig löste und sich beim Erkalten wieder pulverförmig von braunrother Farbe abschied. Die vacuumtrockne Substanz schmolz unscharf bei 165–170° unter Rothfärbung und Zersetzung. Beim Kochen mit Wasser gab sie Essigsäure ab, ebenso beim Trocknen bei 110°. Die Analysenresultate stimmten mit genügender Genauigkeit auf Benzolazo-Oxyphenylendiquecksilberdichlorid + 1 Mol. Eisessig.

0.3006 g Sbst. verloren bei 110° 0.0224 g CH<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>H. — 0.3665 g Sbst.: 0.3147 g CO<sub>2</sub>, 0.0470 g H<sub>2</sub>O, 0.2034 g Hg.

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>H.

Ber. CH<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>H 8.25, C 23.11, H 1.64, Hg 55.02.

Gef. » 7.45, » 23.41, » 1.41, » 55.49.

Benzoldiazoniumchlorid und *p*-Kresolquecksilberchlorid<sup>1)</sup> vereinigen sich glatt zu einer Azoverbindung, ohne dass Quecksilber abgespalten wird. Die entstehende Verbindung, zu den Orthoxyazoverbindungen gehörig, unterscheidet sich von dem Azoderivat des Phenolquecksilberchlorids durch seine Schwerlöslichkeit in Alkali und durch das Fehlen der Fähigkeit, mit Säuren zu beständigen Additionsproducten zusammenzutreten.

<sup>1)</sup> Bearbeitet von Hrn. R. Metzger.

Benzolazo-*p*-Kresolquecksilberacetat,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_2 \cdot (CH_3)(OH) \cdot Hg \cdot O \cdot COCH_3$ , wird erhalten, wenn man den durch Vereinigung der Componenten in ätzalkalischer Lösung erhaltenen rothen Niederschlag aus wenig Eisessig umkrystallisirt. Es bildet rothe, kugelförmig angeordnete Nadelchen. Nach dem Trocknen im Exsiccator ist die Farbe rothbraun. Beim Erhitzen färbt sich die Substanz gegen  $262^\circ$  bräunlich und schmilzt unter Zersetzung bei  $269^\circ$ .

0.4054 g Sbst.: 0.5631 g  $CO_2$ , 0.1133 g  $H_2O$ . — 0.4575 g Sbst.: 0.1936 g Hg. — 0.4381 g Sbst.: 24 ccm N ( $15^\circ$ , 730 mm).

$C_{15}H_{14}O_3N_2Hg$ . Ber. C 38.27, H 2.97, Hg 42.58, N 5.95.

Gef. » 37.90, » 3.10, » 42.32, » 6.15.

Der Farbstoff ist schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser, in concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit schön rother Farbe. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure wird er rasch gespalten in Benzolazo-*p*-kresol, Quecksilberchlorid und Essigsäure. Das Benzolazo-*p*-kresol wurde durch Vergleich mit einem aus Benzoldiazoniumchlorid und *p*-Kresol dargestellten Präparat identificirt.

Benzolazo-*p*-kresolquecksilberchlorid,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_2 \cdot (CH_3)(OH) \cdot HgCl$ , entsteht aus dem Acetat durch Lösen in kaltem Eisessig und Fällen mit Kochsalzlösung. Es krystallisirt aus viel Alkohol in feinen, gelbbraunen, seideglänzenden Nadeln, welche beim Erhitzen allmählich dunklere Farbe annehmen und bei  $249^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

0.2832 g Sbst.: 16.4 ccm N ( $15^\circ$ , 726 mm). — 0.3626 g Sbst.: 0.1050 g AgCl.

$C_{13}H_{11}ON_2ClHg$ . Ber. N 6.26, Cl 7.94.

Gef. » 6.47, » 7.99.

#### Quecksilberderivate des Thymols.

Bei der Einwirkung von Quecksilberacetat auf Thymol erhält man, je nach der relativen Menge der Ausgangsproducte, ein Mono- oder ein Di-Quecksilbersubstitutionsproduct.

Thymolquecksilberchlorid,  $C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)(OH) \cdot HgCl$ , wird dargestellt, indem die Lösung von 10.6 g Quecksilberacetat in mit etwas Eisessig versetztem Alkohol in die heisse alkoholische Lösung von 5 g (1 Mol.) Thymol eingegossen und dann 1 Std. gekocht wird. Beim Erkalten krystallisirt ein wenig Thymoldiquecksilberdiacetat aus (0.5 g). Aus dem Filtrat wird durch Kochsalzlösung Thymolquecksilberchlorid ausgefällt und zur Trennung von etwas beigemengter Diquecksilberverbindung aus 40-procentigem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält die Verbindung so in haarfeinen Nadeln, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren constant bei  $139.5^\circ$  schmelzen. Ausbeute 10 g.

0.3022 g Subst.: 0.3465 g CO<sub>2</sub>, 0.0946 g H<sub>2</sub>O, 0.1580 g Hg.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>OClHg. Ber. C 13.19, H 3.37, Hg 52.05.

Gef. » 13.26, » 3.47, » 52.25.

Die Verbindung löst sich leicht in verdünnter Natronlauge auf; mit stärkerer Natronlauge erhält man ein in hübschen Nadeln krystallisirendes Natriumsalz.

Thymoldiquecksilberdiacetat, C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)(OH).(Hg .O.COCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, entsteht aus 1 Molekül Thymol und 2 Molekülen Mercuriacetat durch Kochen in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas Eisessig. Nach kurzer Zeit erstarrt das Gemenge zu einem Krystallbrei, der nach dem Erkalten abgesaugt wird. Man reinigt durch Krystallisation aus einem Gemisch von Essigester und Eisessig und erhält auf diese Weise schöne Nadeln, die unter Zersetzung bei 215—216° schmelzen<sup>1)</sup>.

0.2560 g Subst.: 0.2400 g CO<sub>2</sub>, 0.0661 g H<sub>2</sub>O, 0.1527 g Hg.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>Hg<sub>2</sub>. Ber. C 25.20, H 2.70, Hg 60.09.

Gef. » 25.39, » 2.85, » 59.65.

Das Natriumsalz krystallisirt aus warmer, mässig starker Natronlauge in Blättchen.

#### Quecksilberderivate des Resorcins<sup>2)</sup>.

In das sehr reactionsfähige Molekül des Resorcins tritt Quecksilber mit grosser Leichtigkeit ein, und zwar entsteht gleichzeitig eine Mono- und eine Di-Quecksilberverbindung. Die Quecksilberderivate des Resorcins sind durch grosse Zersetzlichkeit ausgezeichnet. Um reine Producte zu erhalten, verfährt man in folgender Weise: 28.3 g fein zerriebenes Mercuriacetat (1 Mol.) werden in 60 ccm Wasser von Zimmertemperatur gelöst und allmählich in eine Lösung von 29.7 g Resorcin (3 Mol.) in 25 ccm Wasser unter Umschütteln eingetragen. Nach ¼-stündigem Stehen ist die Reaction beendet; Natronlauge fällt dann aus einer Probe kein Quecksilberoxyd mehr aus. Längeres Stehenlassen ist zu vermeiden, da sonst plötzliche Ausscheidung eines Gemenges von Resorcinquecksilberacetaten erfolgt, deren Trennung ungemein schwierig ist. Man saugt von wenigen Flocken, die sich abgeschieden, rasch ab in concentrirte Chlornatriumlösung, wobei die Resorcinquecksilberchloride entweder sofort als weisser Niederschlag ausfallen oder nach kurzer Zeit in hübschen, scheinbar einheitlichen Nadeln auskrystallisiren. Man stellt einige Zeit in Eis, saugt dann ab und wäscht mit Eiswasser nach. Zur Reinigung wird mit viel Aether durchgeschüttelt, wobei ein wenig grau gefärbte Substanz ungelöst bleibt. Der Aether wird abdestillirt, der letzte Rest im Va-

<sup>1)</sup> Das Bad wurde auf 190° vorgeheizt.

<sup>2)</sup> Bearbeitet von Hrn. R. Metzger.

caum verdunsten lassen und der Rückstand bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute beträgt 16 g; sie bleibt aus dem Grunde hinter der theoretischen sehr erheblich zurück, weil die Mutterlauge noch viel Substanz gelöst enthält, die aber nicht in reiner Form gewonnen werden konnte. Das so erhaltene Product besteht aus zwei Verbindungen, Resorcinquecksilberchlorid,  $C_6H_3(OH)_2HgCl$ , und Resorcindiquecksilberdichlorid,  $C_6H_2(OH)_2(HgCl)_2$ . Sie können durch anhaltendes Ausziehen mit viel siedendem Chloroform getrennt werden, wobei die quecksilberreichere Verbindung zurückbleibt. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Chloroform und theilweises Abdunstenlassen des Lösungsmittels wird Resorcinquecksilberchlorid völlig rein erhalten. Es krystallisirt in Prismen, die Chloroform enthalten, das theilweise schon an der Luft abgegeben wird. Der Rest desselben verflüchtigt sich im mit Paraffin beschickten evacuirten Exsiccator.

Die chloroformhaltige Verbindung schmilzt, kurz auf dem Thonteller verrieben, bei  $105^{\circ}$ , die chloroformfreie bei  $123^{\circ}$ . Bei höherem Erhitzen färbt sie sich bei etwa  $170^{\circ}$  blutroth. Die Ausbeute beträgt 11.7 g.

0.6217 g Sbst.: 0.4691 g  $CO_2$ , 0.0845 g  $H_2O$ , 0.3610 g Hg. — 0.3770 g Sbst.: 0.1510 g AgCl.

$C_6H_3O_2ClHg$ . Ber. C 20.87, H 1.45, Cl 10.29, Hg 58.08.  
Gef. » 20.59, » 1.55, » 9.92, » 58.06.

Resorcinquecksilberchlorid löst sich leicht in Aether, schwer in kaltem Wasser. Die wässrige Lösung trübt sich nach einiger Zeit. Beim Erwärmen löst es sich in wenig Wasser klar auf, nach wenigen Augenblicken tritt unter Abscheidung eines feinen, gelblichen Pulvers Zersetzung ein. Die Lösung in Natronlauge färbt sich nach einiger Zeit gelb, dann grün, endlich braun und scheidet einen schwarzen Niederschlag aus; mit heisser Natronlauge finden diese Uebergänge sehr rasch statt. Auch gegen Schwefelammonium ist die Resorcinquecksilberverbindung unbeständiger als andere aromatische Quecksilberverbindungen.

Resorcindiquecksilberdichlorid, der in Chloroform unlösliche Rückstand wird zur Entfernung noch anhaftender Monoquecksilberverbindung mit wenig Aether ausgewaschen. Durch Verdunsten aus Aether erhält man es als feines Pulver, welches wenig Neigung zur Krystallisation zeigt. Die Ausbeute beträgt 2.5 g. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen färbt es sich gegen  $200^{\circ}$  dunkler, ohne zu schmelzen.

0.4252 g Sbst.: 0.2933 g Hg.

$C_6H_4O_2Cl_2Hg_2$ . Ber. Hg 69.10. Gef. Hg 68.97.

In Alkohol ist der Körper schwer löslich. Mit Natronlauge zersetzt er sich noch leichter als die quecksilberärmere Verbindung des Resorcins.

Bei Einwirkung von Quecksilberacetat auf Resorcin in anderen Verhältnissen, etwa 1:2 oder 1:1 Molekülen, entstehen gelblich gefärbte Körper, deren Farbe um so dunkler ist, je mehr Quecksilberacetat angewandt wird. Es sind wohl quecksilberreichere Verbindungen des Resorcins.

Hydrochinon bildet keine Quecksilberverbindung, sondern wird durch Mercuriacetat momentan zu Chinhydron oxydirt.

#### V. Mercurirung von Phenoläthern.

Während Quecksilberacetat auf Phenole im allgemeinen schon bei Zimmertemperatur einwirkt, erfolgt bei Phenoläthern eine Reaction erst bei Wasserbadtemperatur. Sie führt zu schon bekannten Quecksilbersubstitutionsproducten.

*p*-Anisylquecksilberacetat,  $C_6H_4(OCH_3).Hg.O.COCH_3$ , wird erhalten durch Erwärmen von trockenem Quecksilberacetat mit überschüssigem Anisol (8 Mol.) auf dem Wasserbade, bis eine Probe mit Natronlauge kein Quecksilberoxyd mehr ausscheidet. Beim Erkalten krystallisirte die Verbindung in Nadelchen aus, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei  $176.5^{\circ}$ .

0.3207 g Sbst.: 0.3441 g  $CO_2$ , 0.0836 g  $H_2O$ , 0.1746 g Hg.

$C_9H_{10}O_3Hg$ . Ber. C 29.47, H 2.73, Hg 54.67.

Gef. » 29.29, » 2.86, » 54.45.

Die Substanz ist identisch mit dem von Michaëlis und Rabinerson durch Erhitzen von *p*-Quecksilberanisyl mit Eisessig dargestellten *p*-Anisylquecksilberacetat <sup>1)</sup>.

Aus der Mutterlauge des Acetats fällt Kochsalzlösung ein Gemenge von *p*-Anisylquecksilberchlorid mit etwas Orthoverbindung aus. Letztere geht durch Wasserdampfdestillation zugleich mit dem überschüssigen Anisol über. Der Rückstand liefert durch Krystallisation aus Benzol reine Paraverbindung von bekannten Eigenschaften.

Aus dem Destillat wird eine kleine Menge *o*-Anisylquecksilberchlorid erhalten, das aus Alkohol in Nadelchen, aus Chloroform in kleinen Tafeln vom Schmp.  $173-174^{\circ}$  krystallisirt <sup>2)</sup>.

Aus Phenetol wird in gleicher Weise, wie bei Anisol angegeben, *p*-Phenetylquecksilberacetat erhalten. Es krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in hübschen Täfelchen, die bei  $160^{\circ}$  sintern und bei  $162^{\circ}$  schmelzen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2345 [1890].

<sup>2)</sup> Michaëlis, diese Berichte 27, 257 [1894].

0.2126 g Sbst.: 0.2434 g CO<sub>2</sub>, 0.0615 g H<sub>2</sub>O, 0.1116 g Hg.  
 C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>Hg. Ber. C 31.57, H 3.15, Hg 52.62.  
 Gef. » 31.25, » 3.19, » 52.49.

Die Verbindung ist von Michaëlis und Geisler <sup>1)</sup> schon beschrieben, doch ohne Schmelzpunktsangabe. Sie wurde deshalb durch Ueberführung in das Chlorid — Schmp. 234° — identificirt.

Eine grössere Menge dieses *p*-Phenetylquecksilberchlorids wurde aus der Mutterlauge des Acetats durch Zugabe von Kochsalz-Lösung erhalten. Orthoverbindung konnte trotz sorgfältiger Aufarbeitung der Mutterlaugen nicht gefunden werden.

#### VI. Mercurirung aromatischer Ketone.

Quecksilberverbindungen des Benzophenons <sup>2)</sup>.

*o*-Benzophenonquecksilberchlorid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.HgCl, wurde in folgender Weise dargestellt. Trocknes Mercuriacetat wird mit einem Ueberschuss von Benzophenon (3 Mol.) fein zerrieben, in einem Kölbchen in ein auf 120° vorgewärmtes Oelbad gebracht und die Temperatur rasch auf 155° gesteigert. Man lässt unter Umrühren auf dieser Temperatur, bis alles Quecksilberacetat aufgebraucht ist — Probe mit Natronlauge —. Zur Verwandlung in das Chlorid <sup>3)</sup> wird noch warm in Kochsalzlösung gegossen und im Scheidetrichter gut durchgeschüttelt, hierauf mit Aether wiederholt ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein Gemenge von Benzophenon, dessen Mono- und etwas Di-Quecksilberverbindung. Benzophenon wird durch Auskochen mit Ligroin entfernt und der Rückstand wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. *o*-Benzophenonquecksilberchlorid bildet glänzende Blättchen, die bei 167—168° schmelzen; es ist leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigester, sehr schwer in Ligroin. Die Ausbeute an reiner Verbindung beträgt 40 pCt. des angewandten Mercuriacetats.

0.3991 g Sbst.: 0.5406 g CO<sub>2</sub>, 0.0769 g H<sub>2</sub>O, 0.1930 g Hg.  
 C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>OClHg. Ber. C 37.43, H 2.15, Hg 48.10.  
 Gef. » 37.10, » 2.13, » 48.31.

Durch Kochen mit Salzsäure lässt es sich glatt in Benzophenon und Quecksilberchlorid spalten. Von Schwefelwasserstoff wird es auch in der Wärme nur langsam zersetzt.

*o*-Benzophenonquecksilberbromid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.HgBr, wird in analoger Weise wie das Chlorid hergestellt. Es ist in Aether und Alkohol schwerer löslich als jenes. Der Schmelzpunkt liegt bei 176°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 259 [1894]. <sup>2)</sup> Bearbeitet von Hrn. R. Metzger.

<sup>3)</sup> Das Acetat ist wenig krystallisationsfähig.



0.4127 g Sbst.: 0.5158 g CO<sub>2</sub>, 0.0772 g H<sub>2</sub>O, 0.1778 g Hg. — 0.2174 g Sbst.: 0.0886 g AgBr.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>OBrHg. Ber. C 33.82, H 1.95, Hg 43.41, Br 17.34.

Gef. » 34.70, » 2.08, » 43.10, » 17.34.

Einwirkung von Brom auf *o*-Benzophenonquecksilberbromid. Es wurde die Quecksilberverbindung mit Seesand fein verrieben — um Zusammenballen zu verhindern — und in Wasser aufgeschlämmt, ein Mol.-Gew. Brom in Bromkaliumlösung zugegeben und so lange mit der Maschine geschüttelt, bis die Farbe des Broms verschwunden war. Durch Ansäthern, Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Bromkalium zur Entfernung gelösten Quecksilberbromids und Verdunstenlassen wurde ein Oel erhalten, das durch Einimpfen eines Benzophenonkrystals zur Krystallisation gebracht wurde. Aus Ligroïn erhielt man den Körper in Nadelchen, die bei 35° schmelzen. Durch mehrmalige Krystallisation aus Ligroïn, auch durch Destillation änderte sich der Schmelzpunkt nicht. Die Analyse stimmte auf Brombenzophenon.

0.3547 g Sbst.: 0.2595 g AgBr.

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>OBr. Ber. Br 30.75. Gef. Br 31.00.

Der Schmelzpunkt stimmte mit keinem der drei beschriebenen Brombenzophenone überein: *m*-Brombenzophenon schmilzt bei 81.5°, die Paraverbindung bei 172—173°; für das von Cathcart und V. Meyer<sup>1)</sup> kurz beschriebene *o*-Brombenzophenon ist der Schmp. 42° angegeben. Zur Identificirung wurde unser Brombenzophenon mit Hydroxylamin in ätzalkalischer Lösung behandelt und dabei *o*-Brombenzophenonoxim vom Schmp. 132—133° erhalten, das sich durch Alkali in Phenylindoxazen überführen liess<sup>2)</sup>, wodurch die Constitution des Brombenzophenons und damit auch die der Benzophenonquecksilberverbindung bewiesen ist.

Benzophenondiquecksilberdichlorid, CO(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.HgCl)<sub>2</sub>. Bei der Darstellung des Benzophenonquecksilberchlorids bleibt eine sehr kleine Menge in Aether ungelöst; aus heissem Alkohol erhält man daraus ein gelblich gefärbtes Pulver, das annähernd die Zusammensetzung eines Benzophenondiquecksilberdichlorids besitzt.

0.1581 g Sbst.: 0.1448 g CO<sub>2</sub>, 0.0240 g H<sub>2</sub>O, 0.0957 g Hg.

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>OCl<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>. Ber. C 23.94, H 1.22, Hg 60.77.

Gef. » 24.98, » 1.89, » 60.52.

### Quecksilberverbindung des Acetophenons<sup>3)</sup>.

Bei der Mercurirung des Acetophenons tritt Quecksilber nicht in den Benzolkern ein, sondern in die Seitenkette.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **25**, 1498 [1892].

<sup>2)</sup> Cathcart und V. Meyer, diese Berichte **25**, 3291 [1892].

<sup>3)</sup> Bearbeitet von Hrn. H. Ilzhöfer.

Phenacylquecksilberchlorid,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot HgCl$ . 2 Theile Mercuriacetat werden mit 3 Theilen Acetophenon im Oelbade rasch auf  $150^\circ$  erhitzt; nach kurzer Zeit tritt klare Lösung ein, es ist dann kein Quecksilberacetat mehr nachweisbar. In Folge der Zersetzlichkeit der entstandenen Verbindung scheidet sich bei der Darstellung reichlich Quecksilber ab; davon wird heiss abfiltrirt und mit Kochsalzlösung versetzt. Durch Ausäthern wird das überschüssige Acetophenon entfernt, während Acetophenonquecksilberchlorid ungelöst bleibt. Aus hochsiedendem Ligroin erhält man dasselbe in Nadeln vom Schmp.  $145-146^\circ$ .

0.2222 g Sbst.: 0.2185 g  $CO_2$ , 0.0380 g  $H_2O$ , 0.1245 g Hg.

$C_8H_7OClHg$ . Ber. C 27.08, H 1.97, Hg 56.41.

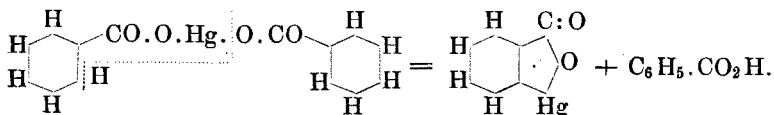
Gef. » 26.81, » 1.90, » 56.38.

Das Quecksilber sitzt sehr locker in der Methylgruppe; es tritt beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure Spaltung ein in Acetophenon und Quecksilberchlorid, mit verdünntem Schwefelammonium schon in der Kälte in Acetophenon und Quecksilbersulfid. Brom in Bromkaliumlösung wird rasch entfärbt; es bildet sich Phenacylbromid, das durch den Schmp.  $50^\circ$  und durch Ueberführung in Phenacylanilid vom Schmp.  $94^\circ$  identificirt wurde. Beide Präparate wurden zum Ueberfluss analysirt.

### VII. Mercurirung aromatischer Säuren.

#### Quecksilberverbindung der Benzoësäure <sup>1)</sup>:

Wird wasserfreies Mercuribenzoat einige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so tritt Zersetzung ein, die sich dadurch kundgibt, dass Benzoësäure fortsublimirt. Der Vorgang verläuft glatt nach folgendem Formelbild <sup>2)</sup>:



Es wird also aus dem Mercurisalz eine organische Quecksilberverbindung gebildet, die zu betrachten ist als salzartiges Anhydrid der *o*-Oxymercuribenzoësäure,  $C_6H_4(CO_2H) \cdot Hg \cdot OH$  (1.2).

Wasserfreies Mercuribenzoat ist noch nicht beschrieben; es wurde aus dem wasserhaltigen Salz  $(C_6H_5 \cdot CO_2)_2Hg + H_2O$ , wie es durch Fällen von Natriumbenzoat mit Mercurinitratlösung erhalten

<sup>1)</sup> Bearbeitet von Hrn. R. Metzger.

<sup>2)</sup> In analoger Weise wandelt sich Mercuriacetat beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in mercurirte Essigsäure um. Die Untersuchung dieser Reaction behalte ich mir vor.

wird, durch Krystallisation aus viel siedendem Chloroform unter Zusatz von etwas Benzoësäure dargestellt. Man erhält es so in lanzettförmigen Krystallen, die nach dem Auswaschen mit Aether und Trocknen im Vacuum bei 165° schmelzen.

0.3201 g Sbst.: 0.4441 g CO<sub>2</sub>, 0.0685 g H<sub>2</sub>O, 0.1447 g Hg.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Hg. Ber. C 37.98, H 2.26, Hg 45.28.

Gef. » 37.83, » 2.37, » 45.20.

Zur Umwandlung in mercurirte Benzoësäure wird das Salz im Oelbade so lange auf 170° erhitzt, bis eine Probe sich in verdünnter Natronlauge klar löst. Nach vollendeter Reaction lässt man die gelblich gefärbte, fast ganz klare Schmelze erkalten, pulvert sie alsdann und befreit sie durch Auswaschen mit Alkohol und Aether von anhaftender Benzoësäure. Zur weiteren Reinigung löst man sie in einem möglichst geringen Ueberschuss von verdünnter Sodalösung auf und gewinnt sie daraus wieder durch Einleiten von Kohlensäure als feines, weisses Pulver. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Vacuum gab die Analyse folgende Resultate:

0.3872 g Sbst.: 0.3603 g CO<sub>2</sub>, 0.0494 g H<sub>2</sub>O, 0.2420 g Hg. — 0.4470 g Sbst.: 0.4118 g CO<sub>2</sub>, 0.0571 g H<sub>2</sub>O, 0.2796 g Hg.

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Hg. Ber. C 26.22, H 1.24, Hg 62.53.

Gef. » 25.38, 25.13, » 1.42, 1.30, » 62.50, 62.55.

Eine weitere Reinigung der Substanz war nicht auszuführen, da sie geringes Krystallisationsvermögen besitzt und in allen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich ist. Sie besitzt zugleich saure und basische Eigenschaften, ist leicht löslich in verdünnten Alkalien und in Soda. In concentrirter Natronlauge und Kalilauge sind die Alkalisalze schwer löslich. Die Sodalösung giebt mit Bleiacetat einen weissen, mit Kupferacetat einen blaugrünen Niederschlag. Andererseits löst sich die Verbindung auch in Essigsäure; auf Zusatz von Chlor-natrium fällt ein pulvriges Chlorid, jedenfalls die Chloromercuribenzoësäure, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>H).HgCl, aus.

Salzsäure spaltet beim Kochen in Benzoësäure und Quecksilberchlorid, Brom führt in *o*-Brombenzoësäure über. Zu diesem Zweck wird der Körper in Wasser aufgeschlämmt und mit Brom-Kaliumlösung geschüttelt, so lange diese noch entfärbt wird. Es wurde hierzu ein wenig mehr als ein Molekül Brom verbraucht. Es bleibt dann die Hauptmenge des Quecksilberbromids ungelöst, das Filtrat enthält brombenzoësaures Kalium. Die Lösung wird etwas eingeeengt und durch Salzsäure die Säure abgeschieden. Sie erwies sich als *o*-Brombenzoësäure durch das sehr charakteristische Baryumsalz, das in Alkohol löslich ist und daraus in glänzenden Nadeln krystallisirt.

0.4006 g Sbst.: 0.1710 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. Ba 25.56. Gef. Ba 25.11.

Die daraus frei gemachte Säure schmolz bei 145°, ihr Amid bei 155—156°.

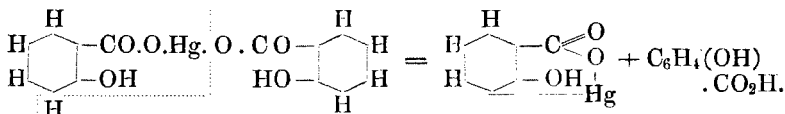
Für *o*-Brombenzoësäure fand Zincke<sup>1)</sup> den Schmp. 147—148°, das Amid derselben Säure schmilzt nach Schöpf<sup>2)</sup> bei 156°.

Eine andere Säure als *o*-Brombenzoësäure konnte trotz sorgfältiger Aufarbeitung nicht isolirt werden.

Die Untersuchung war bereits beendet, als in einer Arbeit Pesci's<sup>3)</sup> ein Körper von derselben Zusammensetzung wie die Anhydrooxymercuribenzoësäure beschrieben wurde, der durch Zusammenschmelzen von Mercuriacetat mit Benzoësäure entstand. Da Pesci glaubte, dass in seiner Verbindung Quecksilber in Para-Stellung zur Carboxylgruppe eingetreten sei, eine Ansicht, die er später allerdings änderte<sup>4)</sup>, wurde die Methode nachgearbeitet und gefunden, dass ein mit unserem völlig identischer Körper erhalten wird, der mit Brom ebenfalls ausschliesslich *o*-Brombenzoësäure liefert.

#### Quecksilberverbindung der Salicylsäure.

In ganz analoger Weise wie Mercuribenzoat verändert sich Mercurisalicylat beim Erhitzen. Es wird die Hälfte der Salicylsäure abgespalten und eine Quecksilberverbindung gebildet, welche in Alkalien löslich ist und von Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien erst in der Wärme zersetzt wird, in welcher also ohne Zweifel Quecksilber an Kohlenstoff gebunden ist. Durch Einwirkung von Jod wird *o*-Jodsalicylsäure gebildet; daraus geht hervor, dass das Quecksilber in Orthostellung zur Hydroxylgruppe getreten ist. Die Reaction wird durch folgende Formel veranschaulicht:



Die Hydroxylgruppe der Salicylsäure bewirkt, dass die Zersetzung des Mercurisalicylats, beziehungsweise der Eintritt der Quecksilbergruppe in den Kern viel leichter verläuft als die analoge Reaction des Mercuribenzoats. Es genügt, trockenes Mercurisalicylat längere Zeit auf 100° zu erhitzen. Rascher geht die Reaction bei 120° (im Oelbade) vor sich; man erhitzt so lange, bis eine Probe in Natronlauge klar löslich ist und wäscht dann den Rückstand zur Entfernung der Salicylsäure mit Alkohol und Aether aus.

Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, wenn ein Gemenge gleicher Moleküle von frisch gefälltem Quecksilberoxyd und Salicyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 7, 1502 [1874].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 3437 [1890].

<sup>3)</sup> Atti R. Acad. dei Lincei Roma 9 I, 255. Centralbl. 1900 I, 1097.

<sup>4)</sup> Atti R. Acad. dei Lincei Roma 10 I, 362. Centralbl. 1901 II, 108.

säure mit Wasser längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt wird. Die Masse wird schliesslich vollständig weiss und löslich in Natronlauge. Die Verbindung konnte aus keinem Lösungsmittel umkrystallisirt werden. In verdünnten Alkalien und in Soda ist sie leicht löslich. Zur Analyse wurde sie in Soda gelöst und durch längeres Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefällt. Das so erhaltene Anhydrid der *o*-Oxymercurisalicylsäure  $C_6H_3(OH)(CO_2H).Hg.OH$  bildet ein feines weisses Pulver, das sich beim Erhitzen zersetzt. ohne zu schmelzen.

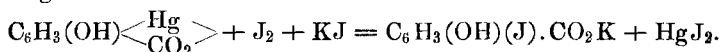
0.4132 g Sbst.: 0.3701 g  $CO_2$ , 0.0502 g  $H_2O$ , 0.2472 g Hg.

$C_7H_4O_3Hg$ . Ber. C 25.00, H 1.19, Hg 59.52.

Gef. » 24.32, » 1.35, » 59.77.

Die Verbindung ist identisch mit derjenigen, die als Hydrargyrum salicylicum in das deutsche Arzneibuch aufgenommen ist und in Lehrbüchern der pharmaceutischen Chemie<sup>1)</sup> als basisches Mercurisalz der Salicylsäure angeführt ist. Dass es ein solches nicht sein kann, geht aus dem Verhalten gegen Alkalien, Schwefelalkalien und Jod hervor; denn ein basisches Salz müsste unter allen Umständen, ebenso wie neutrales Mercurisalicylat, durch Alkalien in Quecksilberoxyd und Salicylsäure zerlegt werden und mit Schwefelalkalien sofort in der Kälte Quecksilbersulfid geben. Die Auffassung als mercurirte Salicylsäure erklärt auch die Löslichkeit der Verbindung in Kochsalzlösung, es entsteht dabei ein Salz von der Formel  $C_6H_3(OH)(CO_2Na).HgCl$ .

Jodjodkaliumlösung, zu in Wasser aufgeschlämmter Mercurisalicylsäure gegeben, wird sofort entfärbt, wobei ein Molekül Jod verbraucht wird. Die Verbindung geht dabei als *o*-jodsalicylsaures Kalium in Lösung:



Durch Essigsäure ausgefällt und aus Wasser umkrystallisirt, erhält man *o*-Jodsalicylsäure in Nadeln vom Schmp. 197—198°.

0.1850 g Sbst.: 0.1645 g AgJ.

Ber. J 48.10. Gef. J 48.00.

Da die Schmelzpunkte der *o*-<sup>2)</sup> und *p*-Jodsalicylsäure nur wenig differiren, wurde mit Aetzkali verschmolzen und Brenzkatechin-carbonsäure erhalten, die durch den Schmp. 204°, die Fällbarkeit durch Bleiacetat und die charakteristische Eisenchloridreaction eine sichere Identificirung ermöglichte.

<sup>1)</sup> Schmidt, pharmaceutische Chemie; Thoms, die Arzneimittel der organischen Chemie.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 220, 125 [1883].