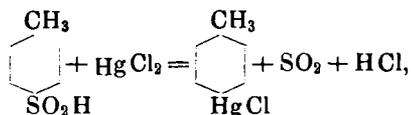


sondern, unter Eintritt des Quecksilberatoms in den Benzolkern, Quecksilbertoluychlorid, gemäss folgender Gleichung:



das schon früher nach zwei anderen Methoden dargestellt worden ist¹⁾. Der auf den ersten Blick überraschende Reactionsverlauf erklärt sich dadurch, dass die Säure zunächst das Mercurichlorid zu Mercurochlorid reducirt, und nach Bildung von Chlorwasserstoff und Freiwerden von schwefeliger Säure der Toluylrest mit dem Calomel sich verbindet.

Darauf liess ich unter denselben Bedingungen Mercuri-Nitrat und -Acetat auf *p*-Toluolsulfinsäure einwirken, die Reduction ging aber hierbei weiter bis zur Abscheidung alles Quecksilbers in elementarem Zustande. Auch dies Ergebnis ist angesichts der Thatsache einleuchtend, dass die Bindung zwischen Quecksilber und Chlor stärker ist als jene zwischen dem erwähnten Metall und dem Salpetersäure- oder Essigsäure-Rest.

Zur Controlle liess ich noch Benzolsulfinsäure mit Sublimat in der Hitze reagiren und gelangte so zu Quecksilberphenylchlorid, das schon früher auf vier verschiedenen Wegen erhalten worden war²⁾.

Schliesslich nahm ich meine Versuche, strukturverschiedene Salze der *p*-Toluolsulfinsäure aufzufinden, nochmals auf und liess Silbernitrat und Säure in wässrigen Lösungen auf einander einwirken. In der Kälte wie in der Wärme entstand dasselbe weisse, bei Belichtung hellviolett werdende Salz, das aus heissem Wasser in atlasglänzenden Blättern sich ausschied. Durch sein Verhalten gegen Natronlauge (Braunfärbung in Folge Bildung von Silberoxyd) gab es sich als Sauerstoffsalz zu erkennen.

Paratoluolsulfinsaures Quecksilber.

3 g Säure wurden in verdünntem Alkohol, 3.2 g Quecksilberacetat in Wasser gelöst. Nach dem Zusammengiessen der beiden auf 0° abgekühlten Lösungen fiel sofort ein dicker Niederschlag aus, der abgesaugt, bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde. Der so gewonnene Körper zeigte alle Reactionen, die auf Bindung des Quecksilbers an Sauerstoff hindeuten. Er wurde beim Uebergiessen mit Natronlauge gelb, von

¹⁾ Diese Berichte 15, 185 [1882]; Journ. f. prakt. Chem. 2, 1185.

²⁾ Diese Berichte 15, 182 [1882]; , 30, 57 [1897]; Ann. d. Chem. 154, 113, 181, 291.

Schwefelwasserstoff geschwärzt, von sehr verdünnter Jodkaliumlösung rotgefärbt. Das Salz war nur in Pyridin schon in der Kälte, in Eisessig und Salpetersäure erst beim Kochen löslich; aus der Lösung in Pyridin schied es sich beim Versetzen mit Wasser amorph ab, so dass es nicht umkrystallisirt werden konnte. Daher auch die wenig stimmenden Analysenresultate:

0.1995 g Sbst.: 0.1625 g BaSO₄. — 0.2458 g Sbst.: 0.1176 g HgS. —
0.2951 g Sbst.: 0.1375 g HgS.

C₁₄H₁₄S₂O₄Hg. Ber. S 12.55, Hg 39.22.

Gef. » 11.19 » 41.07, 40.66.

Das zu hohe Resultat der Quecksilber- und das zu niedrige der Schwefel-Bestimmung sind wohl dem Umstande zuzuschreiben, dass die Sulfinsäure gegenüber dem Mercuriacetat ihre reducirende Wirkung geltend gemacht hat. Ich modificirte die Darstellungsweise in jeder Beziehung, neutralisirte die Sulfinsäure vor Zusatz der Quecksilberverbindung mit Natron- oder Kali-Lauge, verwendete statt des Mercuriacetats Sublimat, liess die Reaction bei Zimmertemperatur sich vollziehen, eine alkoholische Lösung der Säure über Quecksilberoxyd stehen, bis die rothen Körnchen alle weiss geworden waren: stets gelangte ich zu demselben Endprodukte.

Quecksilbertolnylchlorid.

Um das erwartete Schwefelsalz zu erlangen, schlug ich folgenden Weg ein:

8,5 g (1 Mol.) *p*-Toluolsulfinsäure wurden in verdünntem Alkohol, 7,4 g (½ Mol.) Sublimat in Wasser gelöst. Beide Lösungen wurden zur Vermeidung von Reduction nur bis zum beginnenden Kochen erhitzt und darauf sofort zusammengeworfen. Ein dicker weisser Niederschlag fiel aus, während gleichzeitig sich ein deutlicher Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar machte. Die Fällung wurde nach dem Erkalten abgesaugt, ausgewaschen und im Vacuum getrocknet, sie löste sich schon bei Zimmertemperatur in Pyridin unter Ausscheidung von Quecksilber.

Daher löste ich das gesammte Reactionsprodukt in Pyridin, um es von der beigemengten kleinen Menge Quecksilber zu befreien, fällte mit Wasser wieder aus und trennte durch Auswaschen mit Aether von der beträchtlichen Quantität unveränderter Sulfinsäure.

Der Rückstand von 0.5 g erwies sich nach Bestandteilen (Chlor, Quecksilber, aber kein Schwefel), Schmp. (232°), Löslichkeitsverhältnissen und Reactionen als Quecksilbertolnylchlorid. Der aus Alkohol umkrystallisirte und so in weissen seidenglänzenden Blättchen erhaltene Körper lieferte dementsprechende Verbrennungsergebnisse:

0.2202 g Subst.: 0.1751 g CO₂; 0.0482 g H₂O,

C₇H₇HgCl. Ber. C 25.73, H 2.14.

Gef. » 25.69, » 2.43.

Schliesslich gelang es mir noch, die Ausbeute an Mercuritoluylchlorid stark zu vermehren, indem ich auf 1 Mol. Sulfinssäure 1 (früher $\frac{1}{2}$) Mol. Sublimat anwandte und nach dem Zusammengiessen beider Lösungen noch ungefähr eine Stunde kochte, bis keine schwefelige Säure mehr entwich.

Wenn man die Reaction zwischen Sulfinssäure und Sublimat bei Zimmertemperatur sich vollziehen lässt, so bildet sich neben dem Quecksilbersalz auch schon grossenteils die jetzt besprochene Verbindung, wie eine Chlorbestimmung, die ich in dem so dargestellten Rohproducte vornahm, erwies.

Quecksilberphenylchlorid.

Dieser Körper wurde auf ähnliche Weise wie der vorige dargestellt.

3 g (1 Mol.) Benzolsulfinssäure wurden in verdünntem Alkohol, 6 g (mehr als 1 Mol.) Sublimat in Wasser gelöst und die kochenden Lösungen zusammengeworfen. Ein weisser Niederschlag fiel unter Entwicklung von schwefeliger Säure aus, bis zu deren völligem Entweichen weitergekocht wurde. Die Fällung wurde abgesaugt, mittelst Lösens in Pyridin von Quecksilber befreit, abermals gefällt und mit Alkohol und zuletzt mit Aether ausgewaschen, in welchen sie restlos in Lösung ging (Unterschied vom Mercuritoluylchlorid).

Die concentrirte ätherische Lösung schied nach dem Erkalten einen Körper ab, der nach Krystallgestalt, Schmp. (250°) und Löslichkeitsverhältnissen als Mercuriphenylchlorid identificirt werden konnte:

0.224 g Subst.: 0.1656 g HgS.

C_6H_5HgCl . Ber. Hg 64.00. Gef. Hg 63.73.

Hrn. Professor Hantzsch spreche ich auch an dieser Stelle für die Bereitwilligkeit, mit der er mir vorstehendes und das vorhergehende Thema überliess, sowie für die mancherlei wertvollen Rathschläge, die er mir während der Bearbeitung derselben erteilte, meinen innigsten Dank aus.

Leipzig, I. Chemisches Laboratorium der Universität.