

Je mehr sich also das farbige, dissociirte *aci*-Trinitrophenol in die undissociirte Substanz umwandelt, um so mehr wird gleichzeitig echtes farbloses Trinitrophenol zurückgebildet.

Dinitrophenol-Lösungen werden schon durch wenig Salzsäure farblos; 10 ccm einer Lösung von 0.1 g in 200 ccm Wasser gebrauchten nur 1.83 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl bis zur Erreichung des Nullpunktes im Colorimeter; *p*-Nitrophenol-Lösungen werden natürlich entsprechend ihrer Verwendung als Indicator schon durch Spuren Salzsäure entärbt. *o*-Nitrophenol wird dagegen in wässriger Lösung selbst durch viel Salzsäure nur etwas heller, aber nie farblos. Diese Lösungen, die praktisch gar kein dissociirtes Nitrophenol mehr enthalten können, enthalten also zweifellos noch merkliche Mengen undissociirtes *aci-o*-Nitrophenol.

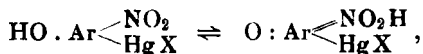
162. A. Hantzsch und S. M. Auld: Ueber Mercuri-Nitrophenole.

(Eingegangen am 5. März 1906.)

Nachdem durch die Entdeckung der farbigen *aci*-Nitrophenoläther nachgewiesen worden ist, dass nur die farblosen Nitrophenole diesem Namen entsprechend echte Nitrokörper sind, und dass die schwachfarbigen Nitrophenole feste Lösungen von geringen Mengen farbiger *aci*-Nitrophenole in grossen Mengen farbloser Nitrophenole darstellen, bot auch die Untersuchung anderer Nitrophenolderivate ein erhöhtes Interesse dar, insbesondere der Mercuriderivate.

Die bisher noch nicht dargestellten Mercurinitrophenole konnten zunächst vielleicht in zwei verschiedenen Typen existiren: erstens als echte Mercurisalze der Nitrophenole, und sodann, nach der Einwanderung des Quecksilbers in den Benzolkeim, als wahre Mercurinitrophenole. Dies wurde in der That bestätigt. Vor allem aber führte diese Untersuchung zu einem neuen, freilich indirecten Beweis von der Auffassung der farbigen Nitrophenolderivate als chinoide *aci*-Nitrokörper. Denn aus sämtlichen Nitrophenolen lassen sich eigenthümliche Mercurianhydride von intensiver Farbe darstellen, die, wie gezeigt werden wird, nur der chinoïden Formel $O:C_6H_5 \begin{matrix} \text{NO} \\ \text{Hg} \end{matrix} > O$ entsprechen, also gar keine echten Nitrophenolabkömmlinge sein können. Die diesen Anhydriden zugehörigen Mercurinitrophenole und ihre Salze zeigen im allgemeinen dieselben Eigenschaften und namentlich dieselben Farbenscheinungen wie die quecksilberfreien Nitro-

phenole; sie sind also ganz analog, wie dies oben angedeutet wurde, aufzufassen als feste Lösungen von *aci*-Nitrokörpern in echten Nitrokörpern:

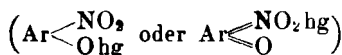


während die *aci*-Mercurinitrophenole in Form ihrer Alkalisalze



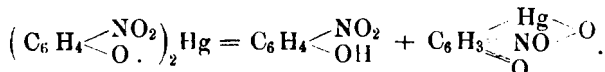
stabilisirt sind.

Echte Mercurisalze der Nitrophenole



entstehen primär aus *o*- und *p*-Nitrophenolen, sowie aus 2.4-Dinitrophenol und 2.4.6-Trinitrophenol durch Mercurioxyd oder Mercuriacetat, und charakterisiren sich als echte Salze durch die normalen Reactionen auf Mercuri-Ionen und durch ihre Aehnlichkeit mit den Mercurisalzen der Halogenphenole. Von diesen echten Mercurisalzen sind die der schwach sauren Mononitrophenole nur wenig beständig; stabiler ist das Mercurisalz aus Dinitrophenol und sehr gut charakterisirt das aus Trinitrophenol. Da Letzteres gelb ist, wie alle Pikrate, wird es gleich diesen ein *aci*-Trinitrophenolsalz sein¹⁾.

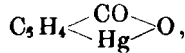
Diese echten Mercurisalze liefern mehr oder minder leicht, am raschesten durch Kochen mit Wasser, neben freien Nitrophenolen, die bereits erwähnten Mercuri-Nitrophenolanhydride. Diese Umsetzung lässt sich beispielsweise für die *o*-Nitroreihe folgendermaassen darstellen:



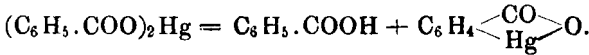
Diese Mercurinitrophenolanhydride sind ziemlich indifferente Verbindungen, die auch in wässriger Lösung durch Natron bei gewöhnlicher Temperatur, sowie durch Jodkalium und Schwefelwasserstoff nicht verändert werden, also keine Mercuri-Ionen mehr enthalten und auch thatsächlich Nicht-Elektrolyte sind. Sie sind danach Quecksilber-

¹⁾ Die Verallgemeinerung, alle echten Mercurisalze der Nitrophenole auf den *aci*-Typus zu beziehen, wäre deshalb etwas voreilig, weil schwach positive Schwermetalle, wie Ferri-Eisen und Kupfer, nach den Arbeiten von H. Ley sowie von C. Desch und mir nicht stets, wie die Alkalimetalle an die negativste Stelle, sondern häufig auch, wie z. B. in den Salicylsäure-Salzen $\text{C}_6 \text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{O}^{(\text{cu, fe})} \\ \text{COOH} \end{array} \right.$ an Stelle des schwächer sauren Phenolhydroxyls fixirt werden. Somit wären echte Mercuri-Nitrophenolsalze von der Form $\text{C}_6 \text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{O} \text{hg} \\ \text{NO}_2 \end{array} \right.$ wenigstens möglich.

kohlenstoffverbindungen und hinsichtlich ihrer Eigenschaften und auch ihrer Bildung durchaus den von Dimroth entdeckten Mercuri-Säureanhydriden analog, z. B. dem Mercuribenzoësäureanhydrid



das ebenfalls aus Mercuribenzoat genau wie die obigen Mercurinitrophenole entsteht:



Die oben besprochenen Verbindungen sind danach zweifellos Mercuri-nitrophenol-anhydride, in denen das Quecksilberatom sich ebenfalls in einem Ringe befindet. Für diese Anhydride kämen an sich 2 Formeln in Betracht:

Echtes Nitrophenolanhydrid.

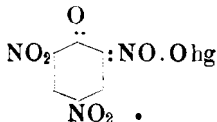


aci-Nitrophenolanhydrid.

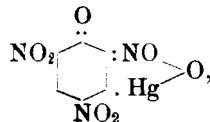


Nun sind aber nach Dimroth echte Mercuriphenolanhydride nur in der *o*-Reihe, also nur von der Form $\text{Ar} \left\langle \begin{array}{l} O \\ Hg \end{array} \right\rangle \begin{array}{l} (1) \\ (2) \end{array}$, bekannt und in Alkalien nicht löslich; ferner sind alle echten Nitrokörper, auch die constitutiv eindeutigen Nitrophenolderivate farblos, wonach auch die Mercurinitrophenolanhydride der obigen Formel (1) farblos sein sollten. Keiner dieser Bedingungen genügen aber die vorliegenden Anhydride; denn sie bestehen, wie die Existenz des sogleich zu besprechenden Trinitrophenolderivats darthut, sogar in der *m* Stellung des Quecksilbers zum Phenolhydroxyl; sie werden ferner durch Alkali in Salze der *aci*-Reihe aufgespalten, und sie sind endlich wie alle *aci*-Nitrophenolderivate intensiv farbig. Sie können also nur innere Anhydride der Mercuri-*aci*-Nitrophenole sein, also nur der obigen Formel (2) entsprechen, und erweisen damit die Nothwendigkeit der Annahme chinoider *aci*-Nitrokörper auf eine neue Weise dadurch, dass derartige Anhydride von echten Nitrophenolen überhaupt nicht abgeleitet werden können.

Die speciellen Strukturformeln dieser Körper und ihre Bildung lassen sich an den am besten definirten Trinitrophenolderivaten veranschaulichen. Man hat hier also



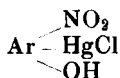
Echtes Mercuripikrat



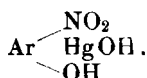
Mercuripikrinsäureanhydrid

wobei die Umwandlung der ersteren Verbindung in die letztere nach dem oben bereits angegebenen Schema unter gleichzeitiger Bildung freier Pikrinsäure erfolgt.

Die Mercurinitrophenolanhydride werden trotz ihrer Indifferenz gegen Schwefelwasserstoff durch starke Säuren schon in der Kälte rasch verändert. Unter Aufspaltung des Anhydridringes entstehen nämlich durch Salzsäure Mercurichlorid-nitrophenole und durch Schwefelsäure Mercurihydrat-nitrophenole; beide sind in der Regel farblos und daher im allgemeinen gleich den Nitrophenolen selbst echte Nitrokörper, die also die folgenden Formeln besitzen:



Echte Mercurichlorid-Nitrophenole



Echte Mercurihydrat-Nitrophenole

Einige Repräsentanten, wie das *o*-Nitro- und Trinitro-Phenol-derivat, sind aber doch schwach farbig; diese enthalten dann natürlich gewisse Mengen der *aci*-Formen in fester Lösung.

Alle Mercurihydrate und Mercurichloride sind in Wasser noch schwerer löslich als die Anhydride, in der Regel sogar kaum löslich, werden aber von organischen Flüssigkeiten merklich aufgenommen.

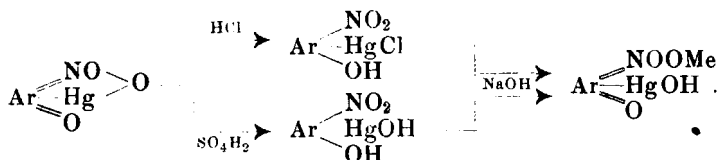
Auch in diesen Lösungen kann durch den spezifischen Einfluss des Lösungsmittels Körperfarbe auftreten oder die bereits vorhandene schwache Farbe vertieft werden, also die *aci*-Form gebildet oder im Gleichgewicht vermehrt werden. So sind die Pyridinlösungen stets farbig, enthalten also in Folge der basischen Natur des Lösungsmittels gewisse Mengen von *aci*-Nitrophenolen, wohl in Form von Pyridinsalzen. Alle übrigen Lösungen sind viel häufiger farblos und stets weniger intensiv farbig als die der zugehörigen Nitrophenole; so z. B. ist Mercurihydrat-dinitrophenol in Alkohol völlig farblos, freies Dinitrophenol mit stark gelber Farbe löslich. Die Tendenz zum Uebergang in die stärker saure *aci*-Form ist also durch den Eintritt des positiven Metalls abgeschwächt.

Aus den Mercurichlorid- und Mercurihydrat-Nitrophenolen erhält man durch Alkalien momentan, aus den Anhydriden langsam, intensiv farbige Alkalisalze, die wegen dieser Körperfarbe gleich den Salzen aus Nitrophenolen tatsächlich chinoid, also Mercurihydrat-*aci*-

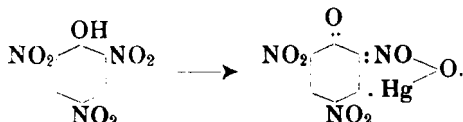
Nitrophenolsalze, $\text{Ar} \begin{cases} \text{NO}_2\text{Me} \\ \text{Hg.OH} \\ \text{O} \end{cases}$, sind. Diese Salze besitzen sogar

stets noch intensivere Farbe als die zugehörigen *aci*-Nitrophenolsalze; so sind z. B. die Natriumsalze aus *p*-Nitrophenol und 2,4-Dinitrophenol gelb, die Salze der zugehörigen Quecksilberverbindungen orangeroth; Natrium-*o*-nitrophenol ist scharlachroth, das Mercurihydratsalz

tief dunkelroth u. s. w. Aus den Salzen werden durch Salzsäure die Chloride, durch starke Sauerstoffsäuren die Hydrate regeneriert. Somit findet beim Uebergang: Mercurianhydrid \rightarrow Mercurichlorid oder Mercurihydrat \rightarrow Alkalisalz des Mercurihydrats ein jedesmaliger Wechsel zwischen dem echten Nitrophenoltypus und dem *aci*-Typus statt:



Die Stellung des in den Benzolkern eingetretenen Quecksilbers ist nur beim Trinitrophenolderivat von vornherein bestimmt; denn hier kann nur eins der zum Hydroxyl in *m*-Stellung befindlichen Wasserstoffatome substituiert werden:



Bei den anderen Nitrophenolen, in denen verschiedene Stellen mercurirbar sind, geschah die Ortsbestimmung nach Dimroth; durch Jod oder Brom wurde das Quecksilber eliminirt und substituiert. Das entstandene Halogennitrophenol zeigte durch die Stellung des Halogens zugleich die des an seiner Stelle vorhanden gewesenenen Quecksilbers an. Danach tritt beim 2,4-Dinitrophenol und beim *p*-Nitrophenol das Quecksilber in *o*-Stellung und beim *o*-Nitrophenol in die *p*-Stellung zum Hydroxyl. Die Vorliebe des Quecksilbers, diese Stellungen einzunehmen, zeigt sich auch darin, dass diese Substitution, sehr rasch erfolgt, während bei besetzter *o*- und *p*-Stellung das Quecksilber zwar in *m*-Stellung (bei der Pikrinsäure), aber sehr langsam eintritt.

Die Versuche, aus Salzen der Mercuri-Nitrophenole chinoide *aci*-Ester zu erhalten, waren völlig erfolglos.

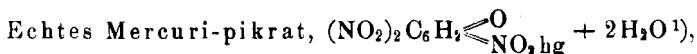
Experimentelles.

1. Mercuriverbindungen aus Trinitrophenol.

Ueber die Quecksilbersalze der Pikrinsäure finden sich zwei abweichende Literaturangaben: Nach Liebig¹⁾ besitzt das Salz die Formel $\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_2$, nach Varet²⁾ die Formel $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Diese Divergenz ist darauf zurückzuführen, dass Liebig

1) Beilstein's Handbuch, II 688. 2) Ann. de Chim. et de Pys. [7] 8, 130.

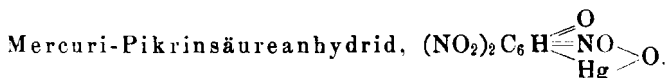
die Quecksilberkohlenstoffverbindung, Varet das Sauerstoffsalz beschrieben hat. Letzteres entsteht primär, Ersteres secundär erst durch anhaltendes Kochen.



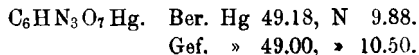
entsteht am besten nach Varet, wenn man 8.4 g frisch gefälltes Quecksilberoxyd allmählich unter häufigem Umschütteln zu einer Lösung von 15 g Pikrinsäure in 800 ccm Wasser bei 80° zugiebt. Die Auflöserung erfordert mehrere Stunden; beim Abkühlen scheidet sich das Mercuripikrat in orangefarbigen Nadeln aus, die durch rasches Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden können. Das Salz ist in Wasser und Alkohol ziemlich löslich und verhält sich gegen die gewöhnlichen Reagentien auf Mercuri-Ionen wie ein echtes Salz, wird also durch Natronlauge, Jodkalium und Schwefelwasserstoff unter Bildung von Mercurioxyd, Mercurijodid und Mercurisulfid zersetzt.



Kocht man die obige Mischung, so entsteht aus diesem Salz allmählich nach oben angeführter Gleichung

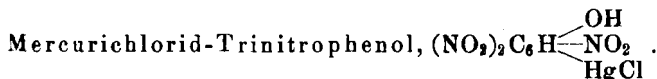


Quantitativ ist die Umwandlung erst nach einigen Tagen vollendet; denn erst dann ist die Lösung indifferent gegen Schwefelwasserstoff. Es ist deshalb bequemer, nur einige Stunden zu kochen, und dann die beiden Mercuriderivate zu trennen. Beim Abkühlen scheidet sich nämlich zuerst das Mercurianhydrid aus; es wird abgesaugt, mit Alkohol zum Entfernen von Mercuripikrat ausgewaschen und aus Wasser nochmals umkrystallisirt. Es bildet kleine, citronengelbe Krystalle, die sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzen. Die hellgelbe, wässrige Lösung reagirt neutral, giebt mit Natronlauge, Jodkalium und Schwefelammonium, im Unterschiede zum echten Mercuripikrat, keine Niederschläge und besitzt so gut wie kein Leitvermögen; denn eine Lösung von der Verdünnung v_{20000} ergab $\mu = 0.25$, also einen Werth, der in Rücksicht auf die starke Verdünnung zu vernachlässigen ist. In allen übrigen Lösungsmitteln ist das Anhydrid etwas, aber stets nur sehr wenig löslich.



¹⁾ Die Structurformel ist der Einfachheit wegen halbirt.

Bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure geht es über in

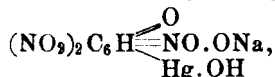


Es krystallisirt aus Chloroform in kleinen, schwach gelben Krystallen vom Schmp. 118° und ist in Alkohol und Pyridin mit tiefgelber Farbe leicht, in Chloroform nur schwer, aber mit viel hellerer Farbe löslich. Die wechselnde Farbenintensität ist natürlich durch einen wechselnden Gehalt an der isomeren, chinoiden Mercurichlorid-pikrinsäure, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{NO} \cdot \text{OH} \\ \text{HgCl} \end{array}$, bedingt, die ausserdem weitgehend dissociirt sein dürfte.

$\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7\text{HgCl}$. Ber. Hg 43.15. Gef. Hg 42.89.

Natronlauge spaltet Chlornatrium ab und bildet das

Natriumsalz der Mercurihydrat-pikrinsäure,



das nach Auswaschen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schöne, gelbe, krystallwasserfreie Nadeln bildet, die in Wasser leicht löslich sind und beim raschen Erhitzen verpuffen.

Ber. Na 4.92. Gef. Na 4.96.

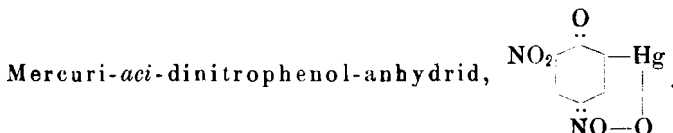
Mercurihydrat-Trinitrophenol, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{Hg} \cdot \text{OH} \end{array}$,

entsteht durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf die Salze oder direct auf das Anhydrid. Es erscheint zuerst hellgelb, wird aber durch längere Einwirkung der Säure fast farblos und auch von Alkohol oder Aceton farblos gelöst. Es ist beinahe unlöslich auch in siedendem Wasser. Die Farblosigkeit der alkoholischen Lösung im Gegensatz zur intensiv gelben Trinitrophenollösung zeigt, dass die Tendenz zum Uebergang in die *aci*-Form durch den Eintritt der Gruppe HgOH sehr stark zurückgedrängt worden ist.

2. Mercuriverbindungen aus Dinitrophenol.

Das echte Mercurisalz des *aci*-Dinitrophenols ist schwieriger zu isoliren als das der Pikrinsäure. Deshalb wurde nur indirect constatirt, dass in einer Lösung von Dinitrophenolnatrium nach Zusatz der berechneten Menge Mercuriacetat die Mercurireactionen nach

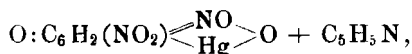
kurzem Aufkochen noch vorhanden waren; erst nach längerem Erhitzen der dunkelrothgelben Lösung fällt das



Dasselbe erhält man auch durch anhaltendes (etwa 16-stündiges) Kochen von frisch gefälltem Quecksilberoxyd mit der berechneten Menge wässriger Dinitrophenollösung. Zur Analyse musste es erst mit Wasser, dann mit Alkohol und Chloroform ausgewaschen und schliesslich vermittelst der unten zu beschreibenden Pyridinverbindungen gereinigt werden.

$C_6H_2N_2O_5Hg$. Ber. C 18.55, H 0.53, N 7.32, Hg 36.49.
Gef. » 18.72, » 1.38, » 7.74, » 36.13.

Dieses Anhydrid bildet ein citronengelbes Pulver, das in Wasser und Alkohol nur wenig, in den anderen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Pyridin so gut wie nicht löslich ist. Die wässrige Lösung wird durch Schwefelammonium, Jodkalium und Alkali nicht gefällt und ist kaum elektrolytisch dissociirt. Die Leitfähigkeitsmessung bei 25° gab bei $v_{2030} \mu = 0.03$. Nur in heissem Pyridin löst es sich leicht; durch Ausfällen mit Aether erhält man aus dieser Lösung die Pyridin-Verbindung:

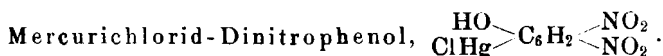


die mit viel Alkohol ausgewaschen und dann getrocknet wurde. Sie ist viel dunkler gelb als die ursprüngliche Substanz und in den gewöhnlichen Mitteln, wie das Anhydrid selbst, unlöslich.

$C_6H_2N_2O_5Hg + C_5H_5N$. Ber. C 28.80, H 1.52, C_5H_5N 17.13.
Gef. » 28.44, 28.20, » 1.58, 1.47, » 17.76.

Da sie beim Erhitzen das Pyridin verliert und das ursprüngliche Anhydrid regenerirt, so ist Letzteres auf diese Weise leicht und fast ohne Verlust rein zu erhalten.

Die Stellung des in den Benzolkeru eingetretenen Quecksilbers wurde durch Ueberführung in das entsprechende Bromdinitrophenol ermittelt. Das Anhydrid wurde in wässriger Suspension mit Brom-Bromkalium bis zur bleibenden Röthung versetzt. Das auf dem Wasserbade abgedampfte Filtrat vom Bromquecksilber ergab im ätherischen Auszug die gelben Prismen des *o*-Brom-dinitrophenols vom Schmp. 117°. Das Quecksilber ist also in *o*-Stellung zum Hydroxyl des Dinitrophenols eingetreten.



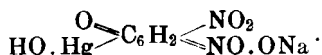
Das Anhydrid wird mit verdünnter Salzsäure sorgfältig bis zur völligen Entfärbung verrieben. Die entstandene Verbindung wird abgeseugt, ausgewaschen, in Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur bleibenden schwachen Trübung versetzt. Alsdann scheidet sich langsam ein fast farbloses, krystallinisches Pulver aus, das in allen Mitteln, mit Ausnahme von Wasser, löslich ist und bei 182° unter Schwärzung schmilzt. In Alkohol und Chloroform löst es sich fast farblos, in Essigsäure und Essigester völlig farblos auf.



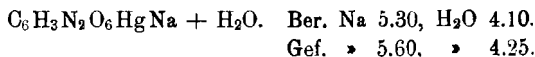
Ein Acetylderivat konnte nicht dargestellt werden; doch entstand durch dauerndes Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge in kleiner Menge ein ganz farbloses Benzoylderivat.

Aus der Quecksilberchloridverbindung bildet sich durch Uebergießen mit ziemlich concentrirter Natronlauge unter Abspaltung von Chlornatrium das

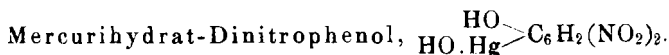
Natriumsalz des Mercurihydrat-*aci*-Dinitrophenols,



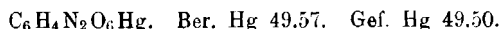
Nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol bildet es schöne, kleine, orangerothe Prismen, die ein Molekül Krystallwasser enthalten und beim starken Erhitzen heftig explodiren.

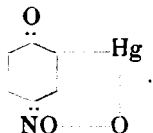


Durch Salzsäure wird Mercurichlorid-Dinitrophenol zurückgebildet; dagegen entsteht durch Erwärmen mit Sauerstoffsäuren (am besten mit verdünnter Schwefelsäure) freies

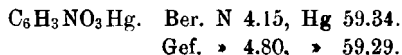


Nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol stellt es ein fast farbloses, mikrokrySTALLINISCHES Pulver dar. Es ist mässig löslich in Alkohol und Essigester, und zwar völlig farblos, leicht löslich in Pyridin mit gelber Farbe. Die Lösungen reagiren gegen Lackmus ganz neutral.



3. Mercuri-Verbindungen aus *p*-Nitrophenol.Mercuri-*aci-p*-Nitrophenol-anhydrid,

Da *p*-Nitrophenol Quecksilberoxyd nur schwierig löst, konnte das Anhydrid nicht gut direct aus den Componenten dargestellt werden. Wurden 3.5 g *p*-Nitrophenolnatrium in Alkohol gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 3.2 g Quecksilberacetat versetzt, so blieben die Quecksilberreactionen zunächst erhalten, es war also ein echtes Sauerstoffsalz gebildet worden. Beim Erwärmen wurde die gelbe Lösung braunroth und schied beim längeren Kochen das Anhydrid als ein gelbes Pulver (etwa 2.5 g) aus, das abgesaugt und mit Wasser und Alkohol ausgewaschen wurde. Da es in Wasser nur etwas und in allen übrigen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Pyridin, garnicht löslich ist, wurde es, wie das Dinitroderivat, vermittels der Pyridin-Verbindung gereinigt.



Auch dieses Anhydrid reagirt nicht mit Jodkalium und Schwefelwasserstoff. Mercuri-Ionen treten erst nach der Spaltung mit concentrirten Säuren auf. Die Pyridin-Verbindung $\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_3\text{Hg} + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ erhält man durch Lösen des Anhydrids in Pyridin und Ausfällen mit Aether als scharlachrothes Pulver, das nur in Alkohol etwas löslich ist. Gegen 190° verliert es das Pyridin und wird wieder gelb.



Durch Jod wird das Anhydrid in Mercurijodid und *o*-Jod-*p*-nitrophenol übergeführt, wodurch die ihm oben zugelegte Formel bewiesen ist. Letzteres schmolz bei 152° , das von Busch¹⁾ dargestellte Product bei $154-155^\circ$.

Dass das Quecksilber bei Mononitrophenolen nicht in *m*-Stellung zum Hydroxyl geht, wird durch einen Versuch mit 2.6-Dibrom-*p*-nitrophenol erwiesen. Dieses Phenol mit zwei durch Brom besetzten *o*-Stellungen wird nämlich weder durch Quecksilberoxyd, noch als Natriumsalz durch Mercuriacetat in eine Mercuriverbindung verwandelt.

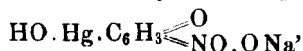
¹⁾ Diese Berichte 7, 462 [1874].

Mercurichlorid-*p*-Nitrophenol, (2) $\text{ClHg} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{OH} & (1) \\ \text{NO}_2 & (4) \end{matrix}$,

aus dem Anhydrid durch Aufspaltung mit Salzsäure dargestellt und aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt bei 175°, ist fast farblos und auch in Essigester und Alkohol fast farblos löslich.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_3\text{HgCl}$. Ber. Hg 53.55. Gef. Hg 53.25.

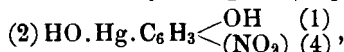
Natriumsalz des Mercurihydrat-*aci-p*-Nitrophenols,



wie das Salz aus Dinitrophenol dargestellt, ist leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe und krystallisirt daraus mit einem halben Moleküle Krystallwasser. Beim Erhitzen wird es zuerst dunkelfarbig und verpufft dann.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_4\text{NaHg} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 2.33, Na 5.96.
Gef. » 2.29, » 5.80.

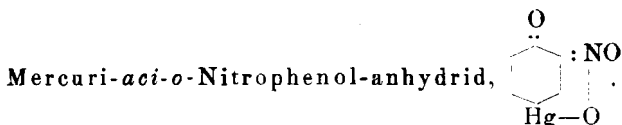
Freies Mercurihydrat-*p*-Nitrophenol,



wird durch Zusatz eines kleinen Ueberschusses von verdünnter Schwefelsäure zur Lösung des Natriumsalzes sofort, oder durch Einleiten von Kohlensäure allmählich ausgefällt, aber auch direct aus dem Anhydrid durch Sauerstoffsäuren gebildet. Selbst aus kochendem Alkohol fällt es nur als amorphes Pulver aus, das bei 206° schmilzt. Die Lösungen in Aceton, Alkohol und Essigester sind ganz farblos, selbst die Pyridinlösung ist nur sehr schwach gelb.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_4\text{Hg}$. Ber. Hg 56.35. Gef. Hg 56.64.

4. Verbindungen aus *o*-Nitrophenol.



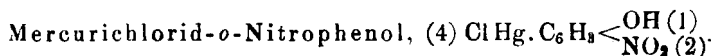
Wird *o*-Nitrophenolnatrium in Alkohol gelöst und unter Umschütteln mit der berechneten Menge Mercuriacetat in wässriger Lösung vermischt, so fällt sofort ein gelber, beinahe unfiltrirbarer Niederschlag aus, der beim Kochen dunkler und dichter wird. Er wurde mit viel Alkohol und Wasser ausgewaschen und wegen seiner Unlöslichkeit in den übrigen Lösungsmitteln direct analysirt.

$\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_3\text{Hg}$. Ber. C 21.36, H 0.87.
Gef. » 21.70, » 0.85.

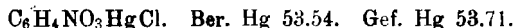
Auch dieses Anhydrid giebt mit Schwefelammonium kein Quecksilbersulfid. Wird es mit Wasser aufgeschlämmt und Jod-Jodkaliumlösung bis zur dauernd bleibenden Färbung zugegeben, so erhält man nach Abfiltriren des Jodquecksilbers und Abdampfen des Filtrats ein jodhaltiges Kaliumsalz in rothen Nadeln, und aus diesem durch Ansäuern eine mit Wasserdampf nicht flüchtige, hellgelbe Substanz vom Schmp. 89°. Sie ist identisch mit dem angeblichen 5-Jod-2-nitrophenol (nach Beilstein). Da aber die Stellung des Jods in diesem Jodphenol nicht sicher bestimmt ist, und danach das Quecksilber die *m*-Stellung zum Hydroxyl einnehmen würde, wurde das Anhydrid analog noch mit Bromlösung behandelt; alsdann erhält man nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol das bekannte *p*-Brom-*o*-nitrophenol vom Schmp. 87—88°.

Das Quecksilber hat demnach also sicher die *p*-Stellung im *o*-Nitrophenol eingenommen, und das oben erwähnte, angebliche 5-Jod-*o*-nitrophenol ist danach vielmehr das 4-Jod-*o*-nitrophenol.

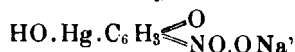
Salzsäure bildet aus dem Anhydrid unter Entfärbung



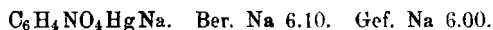
Durch Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol oder Aceton erhält man es in schwach gelblichen Krystallen, die sich in Essigester und Aceton farblos, aber in Pyridin mit gelber Farbe lösen. In Alkohol und Aether sind sie mässig, in Chloroform nicht löslich.



Natriumsalz des Mercurihydrat-*aci-o*-Nitrophenols,



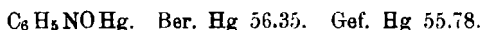
wird durch Versetzen des Chlorids mit ziemlich concentrirter Natronlauge und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in Form tiefrother, wasserfreier Krystalle erhalten.



Das durch Ansäuern gefällte freie



bildet schwachgelbe Nadelchen, die bei 240—250° unter Zersetzung schmelzen. Es ist leicht löslich in Aceton mit schwach gelber Nuance, schwerer in heissem Alkohol mit noch hellerer Farbe und fast unlöslich in Wasser.



Mercuri-Halogenphenole

zeigen ganz andere Eigenschaften als die Mercuriderivate der Nitrophenole. Sie verhalten sich wie die halogenfreien Mercuriphenole Dimroth's.

Freie Halogenphenole lösen oder verändern Quecksilberoxyd nicht. Eine wässrig-alkalische Lösung von 1 Mol.-Gew. *p*-Chlor- und *p*-Brom-Phenol und 1 Mol.-Gew. Natron lässt nach Zusatz der berechneten Menge Mercuriacetat die Mercuriion-Reaktionen mit Jodkalium und Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht verschwinden, liefert aber beim Kochen das Mercurihydratphenol, das keine Quecksilberreaktionen mehr giebt, sich in Alkalien löst und beim Ansäuern wieder gefällt wird.

Tribromphenol gab unter ähnlichen Bedingungen durch Mercuriacetat eine krystallinische Fällung, die sich als echtes Sauerstoffsalz dadurch erwies, dass es durch Natron Quecksilberoxyd abspaltete. Doch lässt es, wohl weil alle *o*- und *p*-Stellungen des Benzolringes durch Brom besetzt sind, beim Kochen nicht das Quecksilber in den Kern treten, sondern bildet erst beim Erhitzen auf 110° unter Abspaltung von Quecksilberbromid eine graue, unlösliche Mercuriverbindung, die wohl einem Dibromphenol zugehört.

163. Martin Freund und Fritz Mayer: Zur Einwirkung von Grignard'schen Lösungen auf Michler's Keton.

[Aus dem chem. Laboratorium des Physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 9. März 1906.)

Für physiologische Zwecke brauchten wir Verbindungen von der Constitution $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{R})(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, worin R ein aliphatisches Radical bedeutet. Die Einwirkung von Grignard'schen Lösungen auf Michler's Keton schien nun einen bequemen Weg zur Darstellung dieser Körper zu bieten. Die auf diese Weise entstandenen Verbindungen zeigten jedoch gegenüber den gesuchten Carbinolen einen Mindergehalt von 1 Mol. Wasser, sodass ihnen die Constitution $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{R}^{\text{H}}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ zugeschrieben werden muss.

Dass diese Auffassung richtig ist, ergibt sich aus dem Verhalten bei der Reduction, wobei z. B. das Tetramethyldiamidodiphenyläthylen in das Tetramethyldiamidodiphenyläthan übergeht:

