

$C_{18}H_{21}O_8N_3$ . Ber. C 53.03, H 5.19, N 10.34.  
Gef. » 52.83, » 5.23, » 10.42.

Die Diketoform ( $\beta$ -Ester) dagegen tritt auch nach mehrstündigem Stehen nicht in Reaktion.

Schließlich sage ich Hrn. Dr. Taub für die mir bei dieser Arbeit gewährte Unterstützung meinen besten Dank.

### 327. Otto Dimroth und W. v. Schmaedel: Notiz über Sulfierung bei Gegenwart von Quecksilber.

(Eingegangen am 2. Mai 1907.)

Im Laufe der letzten Jahre haben einige von der Technik aufgefundene Reaktionen, bei denen es sich um eigenartige und überraschende Wirkungen kleinster Mengen von Quecksilber handelt, das allgemeine Interesse erregt. Am bekanntesten ist das von der Badischen Anilin- und Sodafabrik entdeckte Verfahren zur Darstellung von Phthalsäure aus Naphthalin mit heißer Schwefelsäure unter Zusatz von Mercurisalzen und die fast gleichzeitig von R. Schmidt<sup>1)</sup> und von Iljinsky<sup>2)</sup> gemachte Beobachtung, daß Anthrachinon bei Gegenwart von Quecksilber in  $\alpha$ -Stellung sulfiert wird, während ohne diesen Zusatz die Sulfogruppen in  $\beta$ -Stellung eintreten. Noch einige weitere Oxydationswirkungen des Quecksilbers sind später publiziert worden. Im Patent 153 129 der Badischen Anilin- und Sodafabrik<sup>3)</sup> wird ein Verfahren beschrieben, Anthrachinon in schwefelsaurer Lösung mit salpetriger Säure bei Gegenwart von Quecksilber zu Aminosäuren zu oxydieren, und im Patent Nr. 162 635 der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.<sup>4)</sup> wird mitgeteilt, daß auch ohne salpetrige Säure die Hydroxylierung von Anthrachinon und Anthrachinonderivaten mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure durch Zusatz geringer Quecksilbermengen außerordentlich erleichtert wird.

Diese interessanten Vorgänge fordern dringend eine Lösung der Frage, worauf diese spezifische Wirkung des Quecksilbers beruhe. Über den Mechanismus der Sulfierung von Anthrachinon bei Gegenwart von Quecksilber ist von verschiedenen Seiten<sup>5)</sup> die naheliegende

<sup>1)</sup> Diese Berichte **37**, 66 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **36**, 4194 [1903].

<sup>3)</sup> Zentrabl. **1904**, II, 751.

<sup>4)</sup> Zentrabl. **1905**, II, 864.

<sup>5)</sup> Iljinsky, l. c.; Liebermann und Pleus, diese Berichte **37**, 646 [1904]. — Friedländer, Jahrb. d. Chem. **13**, 429 [1903].

Vermutung geäußert worden, daß dabei intermediär Quecksilberkohlenstoffverbindungen entstehen, in welchen in zweiter Phase das Metall durch die Sulfogruppe ersetzt wird. Die Reaktion würde dann im Zusammenhang stehen mit der von dem einen von uns vor mehreren Jahren aufgefundenen Tatsache, daß sich in aromatischen Verbindungen beim Behandeln mit Mercurisalzen leicht Wasserstoff durch Quecksilber substituieren läßt<sup>1)</sup>.

Kürzlich ist Holdermann auf Veranlassung von Le Blanc dieser Frage nähergetreten<sup>2)</sup> und dabei von der Voraussetzung ausgegangen, daß, wenn die angeführte Erklärungsweise richtig ist, eine Verschiebung der Substitutionsstelle nicht nur bei der Sulfierung von Anthrachinon, sondern auch bei einfachen Benzolderivaten beobachtet werden müßte. Holdermann untersuchte deshalb die Sulfierung von Toluol, Benzoesäure, Anilin und  $\alpha$ -Naphthol, fand jedoch, daß in allen Fällen ein Zusatz von Quecksilbersulfat keinen Einfluß auf den Ort der Sulfierung ausübte; die relative Menge der *o*-, *m*-, *p*-Sulfosäuren wurde nicht geändert.

Nun war bei dem Studium der Mercurierung der aromatischen Verbindungen als interessantestes Ergebnis dieser Versuche gefunden worden, daß der Ersatz von Wasserstoff durch den Quecksilberrest  $HgX$  sich von anderen Substitutionsvorgängen dadurch unterscheidet, daß die bekannte vielbewährte Substitutionsregel nicht gilt. Gruppen, welche sonst im wesentlichen nach der *m*-Stellung dirigieren ( $NO_2$ ,  $CO_2H$ ,  $CO.R$ ), dirigieren das Quecksilber in die *o*-Position. Wenn daher die katalytische Sulfierung wirklich über die Quecksilberkohlenstoffverbindungen geht, so war eine wesentliche Beeinflussung des Ortes der Sulfierung wohl kaum beim Toluol, Anilin und  $\alpha$ -Naphthol zu erwarten, denn sie werden in *o*- und *p*-Stellung sowohl mercuriert wie sulfiert, dagegen sollte bei Verbindungen mit Substituenten der zweiten Klasse, also bei Nitrobenzol, Benzoesäure, Benzophenon die katalytische Sulfierung in *o*-Stellung erfolgen. Von diesem Gesichtspunkt aus haben wir, noch vor dem Erscheinen der Publikation von Holdermann, die Sulfierung der Benzoesäure bei Gegenwart von Mercurisulfat untersucht und gefunden, daß durch den Zusatz des Quecksilbersalzes nicht nur die Sulfierung erheblich beschleunigt wird, sondern daß neben *m*- und *p*-Sulfobenzoesäure auch die *o*-Sulfobenzoesäure entsteht.

Daß Holdermann auch bei Zufügung von Quecksilbersulfat nur *m*- und *p*-Sulfobenzoesäure erhalten hatte — und zwar in denselben

<sup>1)</sup> Diese Berichte **31**, 2154 [1898]; **32**, 758 [1899]; **35**, 2032, 2853 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 1250 [1906].

Mengenverhältnissen wie ohne Quecksilber — erklärt sich aus der Verschiedenheit der Versuchsbedingungen. Holdermann arbeitete mit Oleum von 20 % Anhydridgehalt bei einer Temperatur von 210°. Unter diesen Umständen verläuft die Bildung der Sulfobenzoensäuren auch ohne Quecksilberzusatz sehr rasch. Wir haben dagegen Bedingungen gewählt, unter denen die Benzoensäure nur sehr langsam sulfiert wird und deshalb mit konzentrierter Schwefelsäure ohne Anhydrid und bei viel niedriger Temperatur, nämlich bei 135°, gearbeitet.

Zwei Kolben mit je 30 g Benzoensäure und 180 g konzentrierter Schwefelsäure wurden nebeneinander in demselben Ölbad 45 Stunden auf 135° erhitzt und mit einem Rührwerk gleichmäßig durchgerührt. Der einen Portion waren 3 g Quecksilbersulfat zugesetzt worden. Dann wurde in Wasser gegossen, unveränderte Benzoensäure durch Ausäthern isoliert, die Sulfosäuren wurden auf Natriumsalz verarbeitet und mit Ätznatron verschmolzen. Die Trennung der Oxybenzoensäuren geschah in der Weise, daß die Salicylsäure durch Digerieren mit Chloroform ausgezogen wurde. Das übrig bleibende Gemisch von *m*- und *p*-Säure wurde in sodaalkalischer Lösung mit der äquivalenten Menge Benzoldiazoniumchlorid zusammengebracht, wobei mit Äther überschichtet wurde. Die *m*-Oxybenzoensäure bleibt als benzolazoxybenzoesaures Natrium in Lösung, während die *p*-Oxybenzoensäure durch Diazobenzol bekanntlich unter Abspaltung der Carboxylgruppe in in Soda unlösliches *p*-Oxyazobenzol umgewandelt wird, das in den Äther geht. Die Benzolazo-*m*-oxybenzoensäure wurde durch Säure gefällt und gewogen.

Die Resultate sind in folgender Tabelle niedergelegt.

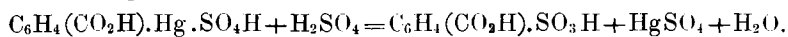
	Ohne Quecksilber	Mit Quecksilber
Unveränderte Benzoensäure. . . .	10.4 g = 35.7 %	1.95 g = 6.5 %
Gemisch der Oxybenzoensäuren bestand aus:		
<i>ortho</i> -	0	5
<i>meta</i> -	84	83
<i>para</i> -	16	12
} Verbindung in Prozenten		

In zwei anderen Versuchen bei Gegenwart von Quecksilber wurden 5.5 und 7.5 % *o*-Verbindung erhalten.

Daß auch bei Zusatz von Quecksilber nur ein relativ geringer Bruchteil der Benzoensäure in *o*-Stellung sulfiert wird, ist leicht zu verstehen.

Es spielen sich zwei Reaktionen neben einander ab; in einem Teil der Benzoensäure wird Wasserstoff direkt durch die Sulfogruppe ersetzt, so entstehen *m*- und *p*-Oxybenzoensäure; gleichzeitig reagiert die Benzoensäure auch mit Mercurisulfat und bildet *o*-Sulfatomercuri-

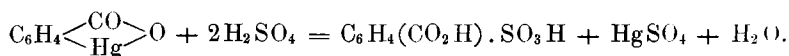
benzoesäure, 1.2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>H).Hg.SO<sub>4</sub>H, die dann weiter mit Schwefelsäure unter Regeneration von Quecksilbersulfat in *o*-Sulfobenzoesäure übergeht.



Das Verhältnis der Geschwindigkeiten dieser beiden Sulfierungsprozesse ist natürlich maßgebend für die relativen Ausbeuten an den isomeren Substitutionsprodukten. Bei Sulfierung des Anthrachinons verläuft die indirekte Sulfierung — über die Quecksilberverbindung — sehr viel schneller als die direkte, deshalb überwiegt bei Gegenwart von Quecksilber die  $\alpha$ -Anthrachinonsulfosäure; bei der Sulfierung der Benzoesäure aber geht die direkte Sulfierung relativ schneller, und die *o*-Sulfobenzoesäure tritt daher hinter der in normaler Weise gebildeten *m*- und *p*-Verbindung stark zurück. Vergrößert man die Geschwindigkeit der direkten Sulfierung durch die Wahl der Versuchsbedingungen noch weiter, indem man, wie Holdermann, mit rauchender Schwefelsäure und bei hoher Temperatur arbeitet, so tritt die *o*-Sulfobenzoesäure so zurück, daß sie sich dem Nachweis entzieht.

In keinem Fall der Sulfierung einer aromatischen Verbindung wird man etwas über das Verhältnis der beiden in Betracht kommenden Reaktionsgeschwindigkeiten voraussagen können; man kann also zur Zeit nicht wissen, ob man durch Zufügung von Quecksilbersalzen den Verlauf der Sulfierung in andere Bahnen lenken kann.

Wir konstatierten, daß die früher beschriebene *o*-Anhydrooxymercuribenzoensäure durch Schwefelsäure in *o*-Sulfobenzoesäure umgewandelt wird:



15 g Quecksilberverbindung wurden mit 100 g Oleum von 18 % Anhydridgehalt unter Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Umwandlung der schwach gelblichen Quecksilberbenzoensäure in das rein weiße, krystallinische Mercurisulfat läßt sich leicht beobachten. Nach einigen Stunden wurde die Lösung in Wasser gegossen und, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Man erhielt eine kleine Menge Benzoesäure, 0,5 g, und neben *o*-Oxybenzoensäure auch etwas *m*- und *p*-Verbindung — Verhältnis von Salicylsäure zu *m*- und *p*-Oxybenzoensäure etwa 6:1 —. Daß auch bei diesem Versuch *m*- und *p*-Verbindung entsteht, ist jedenfalls so zu erklären, daß ein Teil der Mercuribenzoensäure durch Schwefelsäure in Quecksilbersulfat und Benzoesäure gespalten wird, und die letztere wird dann durch rauchende Schwefelsäure wieder teilweise sulfiert.

Beim Behandeln von Mercuribenzoensäure mit konzentrierter Schwefelsäure überwiegt die Spaltungsreaktion, und man erhält große Mengen

von Benzoesäure. Daraus folgt, daß bei der Sulfierung der Benzoesäure mit konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart von Quecksilber folgende nebeneinander verlaufende Vorgänge anzunehmen sind:

1. Bildung von Mercuribenzoessäure,  $C_6H_5 \cdot CO_2H + HgSO_4 = C_6H_4(CO_2H) \cdot Hg \cdot SO_4H$ , bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustand, der bestimmt wird durch die umgekehrte Reaktion:

2. Spaltung in Benzoesäure und Mercurisulfat;

3. Umwandlung der *o*-Mercuribenzoessäure durch Schwefelsäure in *o*-Sulfobenzoessäure und Mercurisulfat;

4. direkte Sulfierung der Benzoesäure in *m*- und *p*-Stellung.

Das exakte, kinetische Studium dieser Vorgänge würde von großem Interesse sein, insbesondere da nur auf diesem Wege der sichere Nachweis geführt werden könnte, daß der hier als wahrscheinlich angenommene Reaktionsmechanismus den tatsächlichen Verhältnissen entspricht. Wir würden uns sehr freuen, wenn von physikalisch-chemischer Seite diese Fragen eine Bearbeitung finden würden.

Schließlich sei noch in diesem Zusammenhang auf das Patent 160104 der Farbenfabriken F. Bayer & Co.<sup>1)</sup> hingewiesen, in dem angegeben wird, daß die Spaltung der Anthrachinonsulfosäuren durch wasserhaltige Schwefelsäure durch Zusatz von Quecksilbersalzen sehr befördert wird. Demnach handelt es sich um einen umkehrbaren katalytischen Vorgang.

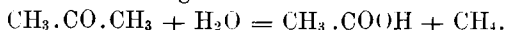
Hrn. Dr. Taub, der uns bei dieser Arbeit durch Ausführung der quantitativen Versuche unterstützt hat, sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

### 328. Giacomo Ciamician und P. Silber: Chemische Lichtwirkungen.

[XI. Mitteilung.]

(Eingegangen am 30. April 1907; mitget. in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Vor einigen Jahren haben wir in unserer diesbezüglichen 6. Mitteilung<sup>2)</sup> einen Versuch, betreffend die Hydrolyse des Acetons beschrieben. Wie wir damals zeigten, spaltete sich das Aceton durch die Einwirkung des Lichts in wäßriger Lösung in Essigsäure und Methan gemäß der Gleichung:



<sup>1)</sup> Chem. Zentralblatt 1905, I, 1447.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 1582 [1903].