

601. Arnold Reissert: Über Quecksilberverbindungen aus Nitrotoluolen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingeg. am 1. Oktober 1907; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Binz.)

Eine große Zahl in den letzten Jahren ausgeführter Untersuchungen hat die Tatsache zu Tage gefördert, daß das Quecksilber befähigt ist, mit sehr bemerkenswerter Leichtigkeit in viele organische Verbindungen einzutreten, indem es sich direkt mit dem Kohlenstoff dieser Körper verbindet.

Solche organische Quecksilberverbindungen sind namentlich durch die Arbeiten von Pesci und seinen Schülern¹⁾, von Hofmann²⁾, Dimroth³⁾, Ley⁴⁾, Biltz und Mumm⁵⁾ und Auld und Hantzsch⁶⁾ bekannt geworden.

In der aliphatischen Reihe sind es besonders die ungesättigten Verbindungen, welche äußerst leicht Quecksilber in ihr Molekül aufzunehmen vermögen. An diese reihen sich die Aldehyde, Ketone und Ketonsäuren und endlich die Alkohole, welche aber meistens bei der Mercurierung gleichzeitig eine Oxydation bzw. Spaltung erleiden.

Unter den aromatischen Verbindungen sind in erster Linie die auxochromhaltigen Körper, d. h. die Amine und Phenole leicht mercurierbar. Mit geringerer Bereitwilligkeit findet der Eintritt des Quecksilbers in die Kohlenwasserstoffe, Carbonsäuren und Sulfosäuren der aromatischen Reihe statt, und am schwierigsten scheint unter den bisher untersuchten Verbindungen das Nitrobenzol zu reagieren.

Anders wie das Nitrobenzol verhalten sich nun die in *o*- und *p*-Stellung nitrierten Toluole. Ich fand, daß diese Verbindungen beim Zusammenbringen bzw. längeren Kochen mit Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Natronlauge in quecksilberhaltige Verbindungen über-

¹⁾ Chem. Zentralblatt 1897, II, 896; Ztschr. für anorgan. Chem. 17, 276 [1898].

²⁾ Diese Berichte 31, 1904, 2212, 2783 [1898]; 32, 870 [1899]; 33, 1328 [1900]; 37, 4459 [1904]; 38, 663, 1999 [1905]. — Hofmann und Sand, diese Berichte 33, 1340, 1353, 1358, 2692 [1900]. — Sand, diese Berichte 34, 1385, 2906, 2910 [1901]. — Hofmann und Feigel, diese Berichte 38, 3654 [1905].

³⁾ Diese Berichte 31, 2154 [1898]; 32, 758 [1899]; 35, 2032 [1902]. Chem. Zentralblatt 1901, I, 449.

⁴⁾ Diese Berichte 33, 1010 [1900].

⁵⁾ Diese Berichte 37, 4417 [1904]; 38, 133 [1905].

⁶⁾ Diese Berichte 38, 2677 [1905]; 39, 1105 [1906].

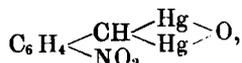
gehen, in denen aber das Quecksilber nicht in den Benzolkern sondern in die Seitenkette eingetreten ist.

Während die aus *p*-Nitrotoluol und *o-p*-Dinitrotoluol entstehenden Verbindungen nicht einheitlich sind und mangels einer geeigneten Reinigungsmethode nur oberflächlich untersucht werden konnten, erhält man aus dem *o*-Nitrotoluol zwei gut charakterisierte chemische Individuen.

Wenn man eine Suspension von *o*-Nitrotoluol in verdünnter Natronlauge mit gefälltem Quecksilberoxyd kocht, so geht ein Teil des letzteren in Gestalt einer organischen Quecksilberverbindung in Lösung und läßt sich daraus als Chlorid durch Salzsäure ausfällen. Dieses Chlorid entspricht der Formel $C_7H_5NO_2HgCl$, es stellt also ein *o*-Nitrotoluol da, in dem ein Wasserstoffatom durch den Rest $HgCl$ substituiert ist. Bei längerem Kochen des Reaktionsgemisches nimmt die stets nur geringe Menge des alkalilöslichen Produkts noch mehr ab, und an ihre Stelle tritt eine zweite unlösliche Quecksilberverbindung, welche sich dem Quecksilberoxyd beimengt. Diese Verbindung, deren Reindarstellung im experimentellen Teile beschrieben ist, enthält zwei Quecksilberatome auf einen Nitrotoluolrest. Ihre Formel ist $C_7H_5NO_2Hg_2O$. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen gelingt es, die Verbindung in nahezu quantitativer Ausbeute zu gewinnen.

Die leichte Darstellbarkeit dieser Diquecksilberverbindung gestattete eine sehr eingehende Untersuchung ihrer Eigenschaften, während der erstgenannte, nur ein Atom Quecksilber enthaltende Körper, da er stets nur in geringen Mengen erhältlich und seine Reinigung mit erheblichen Verlusten verbunden ist, nicht so genau erforscht werden konnte.

Für die Diquecksilberverbindung schlage ich entsprechend ihrer so gleich zu beweisenden Konstitutionsformel



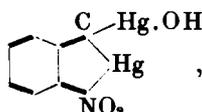
die Bezeichnung *o*-Nitrobenzaldimercurioxyd vor. Der Körper bildet in festem Zustande eine tiefgelbe schwere Masse, welche äußerlich von gefälltem Quecksilberoxyd kaum zu unterscheiden ist. Er besitzt basische Eigenschaften, u. z. vereinigt er sich mit einem und zwei Äquivalenten Säure. Die einfach sauren Salze haben orangegelbe Farbe, während die zweifach sauren Salze hellgelb gefärbt sind. Über die Stelle, an welcher der Eintritt des Quecksilbers stattgefunden hat, gibt die Oxydation Aufschluß, welche, mit Salpetersäure oder salpetriger Säure ausgeführt, zum *o*-Nitrobenzaldehyd bzw. zur *o*-Nitrobenzoesäure führt.

Die Nitrogruppe des *o*-Nitrotoluols ist in der Quecksilberverbindung noch vorhanden, denn bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff spaltet diese sich auf in *o*-Nitrotoluol und Quecksilbersulfid.

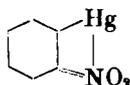
Die Einwirkung der Halogene führt zu einem mehr oder minder glatten Ersatz des Quecksilbers durch Halogen. Man erhält mithin die *o*-Nitrobenzaldihalogenide der Form $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHHl}_2$.

Die Reduktion mit Zinkstaub in saurer Lösung liefert *o*-Toluidin und Zinkamalgam, woraus hervorgeht, daß ein Übertritt von Sauerstoff aus der Nitrogruppe in die Methylseitenkette nicht stattgefunden hat. Diese Feststellung ist von Wichtigkeit mit Rücksicht auf die später zu besprechende Bildung von Anthranil aus der Quecksilberverbindung.

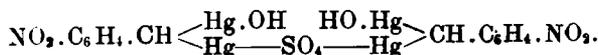
Aus den geschilderten Reaktionen ergibt sich somit die oben angeführte Konstitution der Verbindung. Dieser könnte man freilich noch folgende chinoide Nebenform an die Seite stellen:



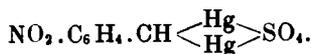
wonach die Verbindung mit den von Hantzsch und Auld¹⁾ aus Nitrophenolen und Quecksilberoxyd dargestellten Körpern, welche nach Ansicht der genannten Autoren die Gruppierung



enthalten, eine gewisse Analogie aufweisen würde. Daß diese Anschauung nicht zutrifft, ergibt sich aber aus folgender Überlegung. Wenn die Verbindung neben einem an die Nitronsäuregruppe gebundenen Quecksilberatom die Gruppe Hg.OH enthielte, so würde bei der Bildung von Salzen mit einem Äquivalent Säure jedenfalls zuerst diese Hg.OH -Gruppe unter Wasseraustritt mit der Säure in Bindung treten. Diese Voraussetzung entspricht aber nicht den Tatsachen, denn wenn man die Quecksilberbase mit Alkalibisulfatlösung kocht, so entsteht ohne Wasserabspaltung ein basisches Sulfat von der Formel



Wird dieses basische Sulfat oder die freie Base mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt, so bildet sich ein normales Sulfat von der Formel



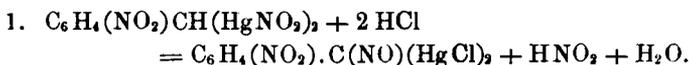
¹⁾ Diese Berichte 39, 1105 [1906].

Ich sehe in dem beschriebenen Tatsachen einen Beweis dafür, daß die Quecksilberbase keine Hg.OH-Gruppe enthält und betrachte sie daher trotz ihrer intensiven Färbung als nach dem oben gegebenen nichtchinoiden Typus zusammengesetzt, wofür auch noch der Umstand spricht, daß die Base sich mit kalten verdünnten Säuren nicht momentan verbindet — wie etwa gefälltes Quecksilberoxyd — sondern erst, wenn man sie kurze Zeit damit digeriert hat, d. h. erst nach Sprengung der Gruppe Hg.O.Hg.

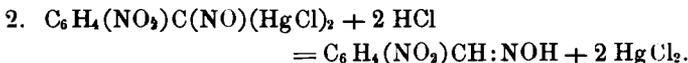
Die bereits erwähnte Oxydation der Quecksilberverbindung mit Salpetersäure läßt sich in der Siedehitze und bei Gegenwart von Schwefelsäure schon in großer Verdünnung durchführen, ebenso oxydiert salpetrige Säure sehr leicht, wenn man der mit Schwefelsäure versetzten heißen Suspension des Sulfats Natriumnitritlösung zusetzt. Aber auch in der Kälte läßt sich bereits die oxydative Spaltung durchführen, wenn man die Einwirkung der salpetrigen Säure bei Gegenwart starker Salzsäure vor sich gehen läßt. Zu diesem Zweck stellt man zunächst das normale Nitrit der Formel $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{HgNO}_2)_2$ dar, indem man zu der in Wasser suspendierten und mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzten Base die berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure zutropfen läßt.

Wird nun dieses Nitrit bei gewöhnlicher Temperatur oder besser unter Kühlung in 20-25-prozentige Salzsäure eingetragen, so bildet sich in nahezu quantitativer Ausbeute ein äquimolekulares Gemenge von *o*-Nitrobenzaldehyd und seinem Oxim, während Stickoxyd und wahrscheinlich auch Stickoxydul entweicht.

Diese interessante Reaktion verläuft wahrscheinlich in der Weise, daß zunächst die salpetrige Säure durch die Salzsäure verdrängt wird und dann ein Molekül salpetrige Säure nitrosierend auf das entstandene Chlorid einwirkt:

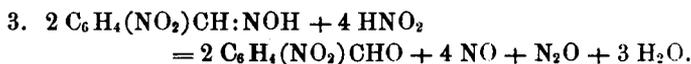


Diese hypothetische Nitrosoverbindung wird dann durch die Salzsäure zersetzt gemäß der Gleichung:



Wie aus Gleichung 1 ersichtlich, wird nur die Hälfte der salpetrigen Säure gebunden, das zweite Molekül aber bleibt frei. Durch einen besonderen Versuch überzeugte ich mich, daß salpetrige Säure das *o*-Nitrobenzaloxim in den Aldehyd umzuwandeln vermag.

Wenn diese Umwandlung, wie anzunehmen, in derselben Weise verläuft, wie die von Gabriel und Meyer¹⁾ aufgefundenen Umsetzung des Oxims mit Ferrisulfat, d. h. unter Bildung von Stickoxydul aus der Gruppe :NOH, so müßte sie folgender Gleichung entsprechen:



Es würden also für je ein Molekül Oxim 2 Moleküle salpetriger Säure verbraucht werden; und da im vorliegenden Falle nur die Hälfte dieser Menge verfügbar ist, müßte die Hälfte des Oxims in Aldehyd verwandelt werden, die andere aber unverändert bleiben, was mit den gefundenen Tatsachen übereinstimmt. Allerdings wird die Wahrscheinlichkeit der gegebenen Erklärung dadurch beeinträchtigt, daß es nicht gelang, die als Zwischenprodukt angenommene Nitrosoverbindung darzustellen.

Die Einwirkung von Chlor auf die Mercuriverbindung wurde unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt. Sie verläuft wenig glatt und liefert ein Produkt, dessen Reinigung nicht vollständig gelang, in dem aber nach der Analyse im wesentlichen das bisher unbekanntes *o*-Nitrobenzalchlorid, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHCl}_2$, vorliegt.

Viel leichter läßt sich die Quecksilberverbindung in *o*-Nitrobenzalbromid²⁾ überführen, wenn man sie nach dem von Dimroth³⁾ angegebenen Verfahren mit Brom-Bromkaliumlösung in der Kälte behandelt.

Ganz ebenso erhält man mit Jod-Jodkalium das bisher unbekanntes *o*-Nitrobenzaljodid, welches jedoch infolge seiner leichten Zersetzlichkeit keine gut stimmenden Analysenzahlen lieferte.

Gegen Säuren ist die Quecksilberverbindung im allgemeinen sehr beständig, indem sie damit stabile Salze bildet. So erhält man z. B. beim längeren Kochen der Base mit viel 20-prozentiger Schwefelsäure eine Lösung, aus welcher beim Erkalten das Sulfat auskrystallisiert, welches, mit kalter Natronlauge digeriert, die Base zurückbildet. Hierauf beruht ein sehr bequemes Reinigungsverfahren der Quecksilberverbindung. Auch gegen verdünnte Alkalilauge ist die Verbindung durchaus beständig, wie aus ihrer Darstellungsweise hervorgeht. Längeres Kochen mit starker Natronlauge zersetzt sie dagegen allmählich unter Bildung dunkel gefärbter Produkte.

Im Gegensatz zu ihren Reaktionen gegen andere Säuren steht das Verhalten der Base gegenüber starker Salzsäure. Beim Kochen mit

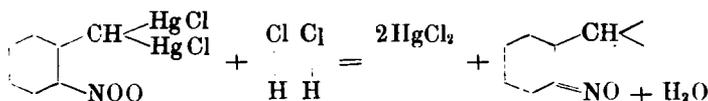
¹⁾ Diese Berichte 14, 2334 [1881].

²⁾ Vergl. Reißert, diese Berichte 30, 1043 [1897].

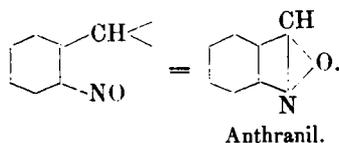
³⁾ Diese Berichte 35, 2033 [1902].

20-prozentiger Salzsäure wird sie bereits stark zersetzt, indem der Geruch nach Anthranil auftritt und bräunlich orangefarbene harte Massen entstehen. Viel glatter verläuft diese Zersetzung, wenn man die Base oder ihr Chlorid mit stärkster Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung bringt. Man beobachtet aldann einen Übergang des schwach gelben Chlorids in einen rein weißen, krystallinischen Körper, welcher sich an der Luft und selbst im Exsiccator unter Ausstoßen von Salzsäuredämpfen und Hinterlassung eines roten Öles rasch zersetzt. Diese Verbindung hat sich als das Chlorhydrat des Anthranils erwiesen, wie im experimentellen Teil näher ausgeführt werden wird. Da im *o*-Nitrobenzaldimercurichlorid noch eine unveränderte Nitrogruppe vorhanden ist, muß die zum Anthranil führende Wanderung des Sauerstoffs vom Stickstoff zur Kohlenstoffseitenkette während der Einwirkung der Salzsäure erfolgen.

Wir haben es also mit einer Reaktion zu tun, wie sie ja bei den Synthesen des Indigos und seiner Vorprodukte häufig angetroffen wird, welche aber nur in wenigen Fällen mit solcher Bereitwilligkeit verläuft wie hier. Wenn wir uns ein Bild von dieser Reaktion machen wollen, so kann das etwa in folgender Weise geschehen. Die Salzsäure wird zunächst infolge der starken Affinität des Chlors zum Quecksilber unter Bildung von Sublimat eine Spaltung der Quecksilberverbindung bewirken; der dabei freiwerdende Wasserstoff lagert sich aber nicht, wie man erwarten sollte, an den Rest CH an unter Bildung von *o*-Nitrotoluol, sondern er reduziert die Nitrogruppe zur Nitrosogruppe:

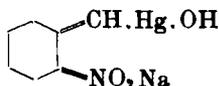


Die in dem angeführten ungesättigten Körper enthaltene CH-Gruppe sättigt alsdann ihre beiden freien Affinitäten, indem sie sich mit dem Stickstoff und Sauerstoff der Nitrosogruppe verbindet:

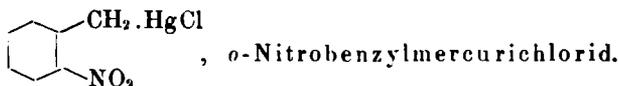


Die Monoquecksilberverbindung, welche bei der Einwirkung von Quecksilberoxyd und Natronlauge auf *o*-Nitrotoluol in erster Phase entsteht, wird als Vorprodukt der Diquecksilberverbindung ihr Quecksilberatom gleichfalls in der Methylseitenkette enthalten müssen.

In der gelb gefärbten, alkalischen Lösung dieser Verbindung liegt vielleicht ihr chinoides Natriumsalz vor:



Die Säuresalze wird man andererseits nur benzoid formulieren können, z. B. das farblose Chlorid:



Die anderen Salze der Verbindung sind weniger charakteristisch und leichter löslich als das Chlorid, welches aus der wäßrig-alkoholischen Lösung der Verbindung durch Salzsäure fast vollständig ausgefällt wird.

Das *p*-Nitrotoluol setzt sich mit Quecksilberoxyd und Natronlauge unter denselben Bedingungen um wie die *o*-Verbindung. Hier konnte jedoch ein alkalilösliches Produkt fast gar nicht erhalten werden, sondern nur ein hochsubstituierter unlöslicher Körper, dessen Salze so schwer löslich sind, daß er nicht durch Erhitzen mit Säuren in Lösung gebracht und so gereinigt werden konnte. Die rohe Verbindung wurde daher durch Salpetersäure oxydiert und so in *p*-Nitrobenzoesäure übergeführt, woraus hervorgeht, daß auch das *p*-Nitrotoluol Quecksilber nur in der Seitenkette aufnimmt.

Mit ganz besonderer Leichtigkeit erfolgt der Eintritt von Quecksilber in das Molekül des 2,4-Dinitrotoluols. Wenn man ein Gemisch von 1 Molekül Dinitrotoluol und 2 Molekülen Quecksilberchlorid in Alkohol löst und bei gewöhnlicher Temperatur eine überschüssige Natriumäthylatlösung zusetzt, so fällt sofort ein roter Niederschlag aus, welcher sämtliches Dinitrotoluol als Quecksilberverbindung enthält. Die intensiven Färbungen, welche eine alkoholische Dinitrotoluollösung auf Zusatz von alkoholischer Natronlösung zeigt¹⁾, treten hier nicht auf. Die entstandene Quecksilberverbindung ließ sich ebensowenig reinigen wie der entsprechende Körper aus *p*-Nitrotoluol. Bei der Oxydation mit Salpetersäure, spez. Gewicht 1.4, in gelinder Wärme wird die Quecksilberverbindung der Hauptsache nach in 2,4-Dinitrobenzoesäure übergeführt. Diese Reaktion ist insofern beachtenswert, als das Dinitrotoluol selbst erst durch wochenlanges Digerieren mit rauchender Salpetersäure bei 100° in die Dinitrosäure verwandelt wird²⁾.

¹⁾ Béla von Bitto, Ann. d. Chem. 269, 378 [1892].

²⁾ Tiemann und Judson, diese Berichte 3, 223 [1870].

Experimenteller Teil.

Es wurde eine große Zahl von Versuchen ausgeführt, um das Quecksilberoxyd mit *o*-Nitrotoluol in Reaktion zu bringen. Dabei zeigte sich zunächst, daß die Reaktion nur beim Erhitzen und bei Gegenwart alkalischer Agenzien eintritt. Als nun ein Gemisch von gefälltem Quecksilberoxyd, Natronlauge und *o*-Nitrotoluol gekocht wurde, blieb die Reaktion stets unvollständig, weil das Nitrotoluol mit dem Quecksilberoxyd eine teigartige Masse bildet, die mit der Flüssigkeit nicht in innige Berührung zu bringen war. Ferner ergab sich, daß man nicht eine Sublimatlösung, die mit überschüssiger Natronlauge versetzt ist, direkt verwenden darf, weil die Anwesenheit von Kochsalz die Reaktion ungünstig beeinflußt. Endlich muß die Natronlauge (am besten 2 Mol. NaOH auf 1 Mol. Nitrotoluol) sehr verdünnt angewendet und durch ein Rührwerk bezw. durch Einblasen von Luft sowie durch allmählichen Zusatz des Nitrotoluols für eine innige Durchmischung der Reagenzien gesorgt werden. Die besten Resultate werden nach folgendem Verfahren erzielt:

Aus 297 g Sublimat mit Natronlauge gefälltes und gut ausgewaschenes Quecksilberoxyd (2 Mol.-Gew.) werden mit $2\frac{1}{2}$ l Wasser, welches 44 g Natron (2 Mol.-Gew.) enthält, in einem mit Rückflußkühler und Luftzleitungsrohr versehenen Kolben im Ölbad zum Sieden erhitzt und unter Durchleiten eines kräftigen Luftstroms im Verlaufe von 9 Stunden 75 g *o*-Nitrotoluol (1 Mol.-Gew.) in kleinen Portionen zugesetzt. Darauf wird zur Vervollständigung der Reaktion noch $1\frac{1}{2}$ Stunden gekocht und nach dem Erkalten der Niederschlag von der rotgelben Flüssigkeit getrennt. Das Reaktionsprodukt ist gelb mit einem Stich ins Graugrüne, welcher durch die Anwesenheit kleiner Mengen metallischen Quecksilbers hervorgerufen ist. Sein Gewicht beträgt nach dem Trocknen 291 g, während sich für die Verbindung $C_7H_5NO_2Hg_2O$ 302 g berechnen. Die Ausbeute an rohem *o*-Nitrobenzaldimercurioxyd beträgt also 96.4 % der Theorie.

Aus der Mutterlauge wird durch überschüssige Salzsäure unreines *o*-Nitrobenzylmercurichlorid gefällt. Sein Gewicht betrug nach dem Trocknen 5.2 g. Das Filtrat davon enthält noch geringe Mengen durch Schwefelwasserstoff fällbare Quecksilberverbindungen.

o-Nitrobenzylmercurichlorid, $NO_2.C_6H_4.CH_2.HgCl$.

Zur Reinigung wird das rohe Chlorid zunächst mit alkoholischer Natronlauge in der Kälte digeriert, mit Wasser verdünnt, von ungelösten Verunreinigungen abfiltriert und mit Salzsäure gefällt. Das so vorgereinigte Produkt wird darauf in viel sehr verdünntem Ammoniak in gelinder Wärme gelöst, nach dem Erkalten filtriert, zum Sieden erhitzt und in der Siedehitze mit Salzsäure gefällt. Die Reinigung mit Ammoniak ist eventuell zu wiederholen. Man erhält die Verbindung schließlich in Gestalt farbloser, äußerst voluminöser, büschel-

förmig vereinigter Nadelchen vom Schmp. 145—146°. Das Chlorid löst sich leicht in Aceton und Benzol, etwas schwerer in Alkohol, ziemlich schwer in Äther, sehr wenig in siedendem Wasser. In kaustischen Alkalilauge löst es sich auf und wird durch Säuren aus diesen Lösungen stets als Chlorid wieder ausgefällt.

0.276 g Sbst.: 0.2268 g CO₂, 0.0428 g H₂O. — 0.308 g Sbst.: 10.3 ccm N (10°, 756 mm). — 0.4995 g Sbst.: 0.2632 g Hg. — 0.4538 g Sbst.: 0.2409 g Hg. — 0.4934 g Sbst.: 0.1912 g AgCl.

C₇H₆NO₂HgCl. Ber. C 22.61, H 1.60, N 3.77, Hg 53.84, Cl 9.54.

Gef. » 22.41, » 1.73, » 4.03, » 52.69, 53.09, » 9.58.

Der etwas zu niedrig gefundene Quecksilbergehalt erklärt sich dadurch, daß die Verbindung äußerst schwer in vollkommen reinem Zustande erhältlich ist. Sie scheint während des Trocknens stets eine geringe Zersetzung zu erleiden, denn die vorher in Ammoniak klar lösliche Substanz gibt nach dem Trocknen beim nochmaligen Lösen in Ammoniak meist eine geringe Trübung.

o-Nitrobenzaldimercurioxyd, NO₂.C₆H₄.CH:Hg₂O.

Zur Reinigung des Rohprodukts kann man dieses entweder in verdünnter Essigsäure lösen und aus der Lösung die Base mit Alkali ausfällen oder man stellt das Sulfat dar und zersetzt dieses durch Natronlauge. Die Reinigung mittels Essigsäure gestaltet sich folgendermaßen:

100 g Rohprodukt werden portionsweise mit 15—20-prozentiger Essigsäure auf dem siedenden Wasserbade digeriert, wobei die zurückbleibenden Massen sich dunkel färben und plastisch werden. Nach Verbrauch von 1—1½ l Essigsäure geht alles bis auf eine geringe Menge dunkler, quecksilberhaltiger Nebenprodukte in Lösung. Man läßt erkalten und setzt Wasser zu, wobei zuweilen noch eine geringe Fällung entsteht. Die davon abfiltrierte Lösung wird nun unter sorgfältiger Vermeidung von Erwärmung mit verdünnter Natronlauge zersetzt. Dabei entsteht zunächst eine hellgelbe Fällung des Acetats, welche beim Zusatz überschüssiger Lauge in die dunkler gefärbte freie Base übergeht. Falls diese noch eine grünliche Farbe besitzt, ist die Reinigung zu wiederholen.

Die reine Base fällt aus der essigsauren Lösung in tiefgelben Massen aus, welche bald dichter werden und krystallinische Struktur annehmen. Sie kann auf dem Wasserbade getrocknet werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Beim Erwärmen nimmt die Substanz eine etwas tiefere Farbe an, die sich beim Erkalten wieder aufhellt. Im Capillarrohr erhitzt, färbt sie sich oberhalb 220° unter Zersetzung dunkel. Sie ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, nur Essigsäure nimmt sie verhältnismäßig leicht auf, etwas schwerer 20-prozentige, siedende Schwefelsäure. Von Bisulfitlösung wird die Base schon in der Kälte gelöst. Beim Stehen der Lösung findet allmählich

Zersetzung statt. Charakteristisch ist folgende Reaktion der Base. Wenn man sie mit Aceton übergießt und einige Tropfen Salzsäure zusetzt, geht sie mit gelber Farbe in Lösung. Aus dieser Lösung fällt Natronlauge eine tiefrote Masse aus.

0.4878 g Sbst.: 0.2796 g CO₂, 0.0532 g H₂O. — 0.3642 g Sbst.: 0.2068 g CO₂, 0.0374 g H₂O. — 0.4696 g Sbst.: 10.1 ccm N (7°, 761 mm) — 0.5376 g Sbst.: 0.3914 g Hg. — 0.5610 g Sbst.: 0.4056 g Hg.

C₇H₅NO₃Hg₂. Ber. C 15.24, H 0.91, N 2.54, Hg 72.59.
Gef. » 15.63, 15.49, » 1.22, 1.15, » 2.60, » 72.81, 72.30.

Normales Sulfat, C₆H₄(NO₂)CH:Hg₂SO₄. In siedender, 10—20-prozentiger Schwefelsäure wird Diquecksilberbase bis zur Sättigung gelöst; aus der filtrierten Lösung krystallisiert das Sulfat in kleinen, hellgelben, breiten Nadelchen oder Blättchen aus.

0.8894 g Sbst.: 0.3325 g BaSO₄. — 0.5273 g Sbst.: 0.1966 g BaSO₄. — 0.5155 g Sbst.: 0.3265 g Hg.

C₇H₅NO₆SHg₂. Ber. S 5.06, Hg 63.38.
Gef. » 5.13, 5.12, » 63.34.

Beim Digerieren mit Natronlauge liefert das Sulfat die freie Base zurück. Beim Kochen mit Wasser oder sehr verdünnter Schwefelsäure färbt es sich orangegelb, indem es unter Verlust von Schwefelsäure allmählich in das basische Sulfat übergeht. In dieser Beziehung verhält sich also das Salz ähnlich wie das Mercurisulfat. Schwefelsäure von einer Konzentration von mehr als 6% bewirkt keine Abspaltung von Schwefelsäure aus dem normalen Sulfat.

Basisches Sulfat, [C₆H₄(NO₂)CH(HgOH)Hg]₂SO₄. Das basische Sulfat läßt sich durch Kochen des normalen Sulfats mit Wasser oder der freien Base mit überschüssiger, sehr verdünnter Schwefelsäure (3—4-proz.) gewinnen. Man erhält es auch beim Kochen der Base mit einer Lösung von Natriumbisulfat. Auch durch überschüssiges Bisulfat wird keine Spur von dem normalen Sulfat der Quecksilberbase gebildet. Wenn man von der freien Base ausgeht, muß man durch längeres Kochen und eventuell mehrmaliges Verreiben der Base dafür sorgen, daß sie vollständig an Schwefelsäure gebunden wird. Das basische Sulfat ist ein schweres orangegelbes Pulver, das in Wasser kaum löslich ist.

0.8141 g Sbst.: 0.1616 g BaSO₄. — 0.7466 g Sbst.: 0.4967 g Hg.

C₁₄H₁₂N₂O₁₀SHg₄. Ber. S 2.67, Hg 66.66.
Gef. » 2.73, » 66.53.

Normales Chlorid, C₆H₄(NO₂)CH(HgCl)₂. Die Verbindung erhält man bei innigem Verreiben der Base mit überschüssiger verdünnter Salzsäure, doch scheinen hierbei, aus den Ergebnissen der Analyse zu schließen, stets geringe Mengen Base unangegriffen zu

bleiben. Auch beim Zusatz von Salzsäure zu der essigsäuren Lösung der Base erhält man eine Fällung des Chlorids. Hierbei wird aber wohl eine kleine Menge des Acetats mitgerissen, da auch in diesem Falle die Analysen keine genau stimmenden Werte ergaben.

0.4118 g Sbst.: 0.1745 g AgCl. — 0.5004 g Sbst.: 0.2225 g AgCl, 0.378 g HgCl. — 0.6429 g Sbst.: 0.4150 g Hg, 0.2730 g AgCl. — 0.3796 g Sbst.: 7.7 ccm N (10°, 742.5 mm).

$C_7H_5NO_2Hg_2Cl_2$. Ber. N 2.31, Hg 66.01, Cl 11.70.
Gef. » 2.36, » 64.17, 64.55, » 10.48, 10.99, 10.50.

Das Chlorid bildet eine hellgelbe, voluminöse, amorphe Masse.

Oxychlorid, $C_6H_4(NO_2)CH(HgCl) \cdot HgOH$. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das basische Sulfat mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Chlornatrium und Wasser 4½ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Schwefelsäure befand sich alsdann vollständig in der Lösung, während die gelbe Quecksilberverbindung nur Salzsäure gebunden enthält.

0.9006 g Sbst.: 0.2132 g AgCl.

$C_7H_4NO_2Hg_2Cl$. Ber. Cl 6.03. Gef. Cl 5.85.

Das Nitrat, welches man durch inniges Verreiben der Base mit überschüssiger, sehr verdünnter Salpetersäure erhält, ist nur schwach gelblich gefärbt.

Das normale Nitrit, $C_6H_4(NO_2)CH(HgNO_2)_2$, wird auf folgende Weise hergestellt.

100 g Base werden mit Wasser innig verrieben, dann in eine Schüttelflasche gebracht, 26 g (2 Mol.-Gew.) Natriumnitrit zugesetzt, mit Wasser auf ½ l aufgefüllt und nun unter kräftigem Schütteln 185 g 10-proz. Schwefelsäure (1 Mol.-Gew.) zutropfen gelassen. Es entwickelt sich keine freie salpetrige Säure, und die tiefgelbe Farbe der Base geht in die hellgelbe des Nitrits über.

Die Substanz wird bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

0.7150 g Sbst.: 38.8 ccm N (10°, 758 mm). — 0.5934 g Sbst.: 32.6 ccm N (10°, 760 mm).

$C_7H_5N_3O_6Hg_2$. Ber. N 6.70. Gef. N 6.47, 6.58.

Spaltung des *o*-Nitrobenzaldimercurioxyds mittels Schwefelwasserstoff.

Die Spaltung verläuft sehr träge, so daß nach 5-stündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wäßrige Suspension der Base erst ca. ⅓ in Nitrotoluol und Quecksilbersulfid zerlegt war. Aus dem Sulfidniederschlag ließ sich die unveränderte Base durch Extraktion mit Essigsäure und Fällen der Lösung mit Natronlauge zurückgewinnen. Zur Isolierung des entstandenen *o*-Nitrotoluols wurde die mit Schwefelwasserstoff behandelte Flüssigkeit samt dem darin sus-

pendierten Niederschlag mit Wasserdampf behandelt, das übergegangene Nitrotoluol mit Äther extrahiert und nach dem Abdampfen des Äthers fraktioniert. Es siedete bei 220° und zeigte die charakteristische Braunrotfärbung mit Oxaläther und Natriumäthylat¹⁾. Die in bekannter Weise isolierte Nitrophenylbrenztraubensäure zeigte die dieser Säure eigenen Farbenreaktionen.

Reduktion des *o*-Nitrobenzaldimercurioxyds mit Zinkstaub und Schwefelsäure.

20 g Base werden mit 400 g 20-proz. Schwefelsäure aufgeköcht und allmählich 30 g Zinkstaub eingetragen. Es scheidet sich dabei eine geringe Menge eines stark zinkhaltigen, braunen Körpers aus, während die anfangs intensiv gelbe Lösung größtenteils entfärbt wird. Man filtriert ab, übersättigt das Filtrat mit Natronlauge und äthert aus. Nach zweimaligem Fraktionieren des Ätherrückstandes geht die gesamte Flüssigkeit bei 198—199° über (*o*-Toluidin hat den Sdp. 198.5°). Der Geruch und die Farbenreaktionen mit Chromsäure, Salpetersäure und Chlorkalk lassen keinen Zweifel darüber, daß *o*-Toluidin vorliegt. Bei der Benzoylierung nach Schotten-Baumann wurde das aus Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln krystallisierende, bei 142—143° schmelzende Benzoyl-*o*-toluidin erhalten.

Das bei der Reduktion entstandene Zinkamalgam wurde durch langes Kochen mit starker Salzsäure zerlegt. Es hinterließ 14.5 g metallisches Quecksilber (ber. 14.5 g).

Oxydation des *o*-Nitrobenzaldimercurioxyds.

a) Mit Salpetersäure in der Hitze.

Wenn es sich darum handelt, bei der Oxydation der Quecksilber-Verbindung mit Salpetersäure vorzugsweise *o*-Nitrobenzaldehyd zu erhalten, so läßt man zweckmäßig die Reaktion in strömendem Wasserdampf vor sich gehen, um den entstandenen Aldehyd der Weiteroxydation zu entziehen. Mit Salpetersäure allein läßt sich die Reaktion nicht glatt durchführen, da man außer der zur Oxydation erforderlichen Säuremenge noch soviel Salpetersäure verwenden muß, als zur Bindung des entstehenden Quecksilbers nötig ist.

Es ist daher anfangs ein großer Überschuß an Säure vorhanden, welcher leicht weitergehende Oxydation hervorruft. Man arbeitet aus diesem Grund besser in schwefelsaurer Lösung, etwa nach folgendem Beispiel:

¹⁾ Vergl. Reissert, diese Berichte 30, 1036 [1897].

10 g Quecksilberbase werden mit 100 g 10-prozentiger Schwefelsäure im Wasserdampfstrom erhitzt und 12 g 20-prozentige Salpetersäure langsam zutropft. Der entstandene Aldehyd geht alsdann mit den Wasserdämpfen über. Der im Kolben verbleibende Rückstand besteht im wesentlichen aus Quecksilberoxydulsulfat.

Auch ohne Anwendung von Wasserdampf läßt sich die Reaktion auf folgende Weise durchführen:

20 g Base werden mit 4.2 g Kaliumnitrat (etwas mehr als 1 Mol.-Gewicht) in 40 g Wasser zum Sieden erhitzt und im Verlauf von 1 Stunde durch den Rückflußkühler 60 g 20-prozentige Schwefelsäure in kleinen Portionen zugesetzt. Dabei werden von Zeit zu Zeit die entstandenen Klumpen zerkleinert, da anderenfalls die Oxydation unvollständig bleibt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und Niederschlag und Lösung mit Äther extrahiert. Durch nochmaliges Kochen des zerriebenen Niederschlags mit der Lösung lassen sich noch geringe Mengen Aldehyd erhalten. Im ganzen wurden gewonnen 4.8 g *o*-Nitrobenzaldehyd entsprechend 87.5% der Theorie. Der so dargestellte Aldehyd ist jedoch noch nicht vollkommen rein. Er hinterläßt beim Behandeln mit Bisulfitlösung etwa 10% seines Gewichts von einem Nebenprodukt, welches, mehrmals aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, farblose Prismen vom Schmp. 157–158° bildet. Eine nähere Untersuchung dieser Verbindung konnte nicht ausgeführt werden, da sie nur in geringen Mengen zur Verfügung stand und die Analysenzahlen trotz sorgfältiger Reinigung keine ganz übereinstimmenden Resultate ergaben. Die gefundenen Zahlen sprechen am meisten für das Vorhandensein von *o*-Dinitrotolan, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$. Es konnte festgestellt werden, daß die Verbindung durch alkoholische Natronlauge unter Rotfärbung in das Natriumsalz einer Säure übergeht.

b) Mit salpetriger Säure in der Hitze.

Man verfährt ganz analog wie bei der Oxydation mit Salpetersäure, indem man zu einem Gemisch von 10 g Quecksilberbase und 100 g 10-prozentiger Schwefelsäure unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserdampf eine wäßrige Lösung von 5 g Natriumnitrit langsam zutropfen läßt. Der übergehende, sehr reine Aldehyd betrug 2 g, entsprechend 73% der Theorie.

c) Mit salpetriger Säure und Salzsäure in der Kälte.

55.1 g rohe Base werden in der oben angegebenen Weise in das Dinitrit verwandelt, dieses abgesaugt und auf Ton fast bis zur Trockne gebracht. Man trägt darauf das Salz in kleinen Portionen in 30 g mit Eis gekühlte und durch ein Rührwerk bewegte 20-prozentige Salzsäure ein, während gleichzeitig 75 g 36.5-prozentige Salzsäure zutropfen, wodurch die Anfangskonzentration der Säure konstant gehalten wird. Die Operation nimmt 2—2½ Stdn. in Anspruch; während derselben entweicht Stickoxyd, und das eingetragene Nitrit wird entfärbt. Nachdem alles eingetragen ist, saugt man den Nieder-

schlag ab und wäscht mit wenig Wasser nach. Das Produkt wiegt nach dem Trocknen 14.4 g. Man behandelt es zunächst mit sehr verdünnter Natronlauge, bis nichts mehr in Lösung geht, nimmt den Rückstand mit Äther auf, wobei eine geringe, unlösliche Masse (1.25 g) zurückbleibt, und fällt die alkalische Lösung des Nitrobenzaloxims mit Salzsäure.

Die ätherische Lösung hinterläßt 5.9 g *o*-Nitrobenzaldehyd, welcher vollkommen rein ist (Schmp. 43.5–44°). Das gefällte Oxim und die davon getrennte Flüssigkeit sind noch nicht frei von Aldehyd; man äthert daher die Flüssigkeit aus und behandelt sowohl den Ätherrückstand, als auch das gefällte Oxim nochmals mit verdünnter Natronlauge. Man erhält so noch 0.5 g Nitrobenzaldehyd und 6.65 g Oxim vom Schmp. 95–96°. Endlich wird auch die salzsaure Reaktionsflüssigkeit ausgeäthert und in dem Ätherrückstand Oxim und Aldehyd von einander getrennt. So werden noch 0.3 g Oxim und 0.75 g nicht ganz reiner Aldehyd gewonnen.

Insgesamt waren also entstanden:

7.15 g Aldehyd = 94% der Theorie.

6.95 » Oxim = 84% der Theorie.

Die Mutterlauge des Nitrits gab beim Fällen mit Natronlauge 2 g Quecksilberoxyd, welche vielleicht in der rohen Base vorhanden waren, wahrscheinlich aber erst beim Behandeln derselben mit salpetriger Säure, also bei der Nitritdarstellung abgespalten waren. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes können die obigen Ausbeuten als nahezu quantitative bezeichnet werden. Dies zeigt auch die beim Fällen der salzsauren Reaktionsflüssigkeit mit Natronlauge zurückerhaltene Menge Quecksilberoxyd, welche 39 g betrug. Rechnet man hierzu die aus der Mutterlauge des Nitrits erhaltenen 2 g, so ergeben sich 41 g Quecksilberoxyd statt der berechneten 43.2 g, also 95% der Theorie.

Das durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigte Oxim wurde analysiert:

0.2370 g Sbst.: 0.4390 g CO₂, 0.0805 g H₂O. — 0.2186 g Sbst.: 31.6 ccm N (8°, 750 mm).

C₇H₆N₂O₃. Ber. C 50.58, H 3.64, N 16.87.

Gef. » 50.52, » 3.80, » 17.23.

Zersetzung des *o*-Nitrobenzal-dimercurioxyds durch konzentrierte Salzsäure.

Während die Oxydation der Diquecksilberbase mit salpetriger Säure schon bei Gegenwart von 20-prozentiger Salzsäure in der Kälte vor sich geht, findet die Spaltung durch Salzsäure allein bei gewöhnlicher Temperatur erst bei einer Minimalkonzentration der Säure von ca. 30% statt. Da während der Reaktion Salzsäure sowohl an Quecksilber, als auch an das entstehende Anthranil gebunden wird, muß man mit stärkster Salzsäure arbeiten und einen beträchtlichen Überschuß davon anwenden. Die Reaktion läßt sich in folgender Weise ausführen:

55.1 g Base werden durch inniges Verreiben mit 10-prozentiger Salzsäure in geringem Überschuß in das Chlorid übergeführt, dieses sorgfältig getrocknet und in kleinen Portionen in 170 g mit Eis gekühlte und durch ein Rührwerk bewegte 36.5-prozentige Salzsäure oder in 140 g kalt gesättigte (39-prozentige) Salzsäure langsam eingetragen, indem man jedesmal wartet, bis die eingetragene Portion ganz in ein farbloses, krystallinisches Produkt verwandelt ist. Man saugt nun durch Glaswolle ab und trägt den Niederschlag in Eiswasser ein, wobei sich ein rötliches Öl abscheidet. Bei der Wasserdampfdestillation erhält man daraus reines Anthranil.

Die farblose, krystallinische Masse, welche sich während der Reaktion ausscheidet, ist salzsaures Anthranil, eine äußerst zersetzliche Verbindung, welche nur bei Gegenwart sehr starker Salzsäure beständig ist, aber beim Versuch, sie zu trocknen, gasförmige Salzsäure abspaltet und in Anthranil übergeht, welches durch Verunreinigungen rot gefärbt ist.

Aus der salzsauren Mutterlauge fällt Natronlauge das gesamte Quecksilber der Diquecksilberbase als Oxyd in reinem Zustand aus. Erhalten 41.9 g HgO, ber. 43.2 g.

Um das Anthranil zu identifizieren, führte man es in seine Quecksilberchloridverbindung¹⁾ über, indem man die durch Wasserdampfdestillation gereinigte Verbindung in Äther aufnahm, die ätherische Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Sublimat im Überschuß versetzte, die Äther-Alkohollösung verdunsten ließ und den Rückstand mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte. Die in feinen Nadelchen krystallisierte Verbindung schmolz bei 174—176°.

0.1995 g Sbst.: 0.1580 g CO₂, 0.0282 g H₂O. — 0.7260 g Sbst.: 22.8 ccm N (12°, 738 mm). — 0.6199 g Sbst.: 0.3169 g Hg, 0.4697 g AgCl.

C₇H₅NOHgCl₂. Ber. C 21.54, H 1.29, N 3.59, Hg 51.29, Cl 18.18.

Gef. » 21.60, » 1.58, » 3.62, » 51.12, » 18.73.

Bei einer Wiederholung des Versuches wurde das Anthranil nach seiner Abscheidung aus dem Chlorhydrat mittels Eiswasser durch Kochen der wäßrigen Suspension mit Natronlauge am Rückflußkühler in Anthranilsäure verwandelt. Die Säure wurde über das Kupfersalz gereinigt und aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Sie schmolz bei 144—145°.

0.1815 g Sbst.: 0.4069 g CO₂, 0.0851 g H₂O. — 0.2890 g Sbst.: 25 ccm N (12°, 763 mm).

C₇H₇NO₂. Ber. C 61.28, H 5.15, N 10.22.

Gef. » 61.14, » 5.24, » 10.29.

Es wurden so aus 55.1 g Base 8.25 g Anthranilsäure erhalten, entsprechend 60% der Theorie.

¹⁾ Vergl. Friedländer und Henriques, diese Berichte 15, 2106 [1882].

Zersetzung des *o*-Nitrobenzaldimercurioxyds durch die Halogene.

a) Chlorierung.

Es zeigte sich, daß die Zersetzung der Diquecksilververbindung durch Chlor am leichtesten bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure erfolgt. Man verfuhr daher folgendermaßen:

55.1 g Base werden mit 250 g 20-prozentiger Salzsäure bis zur Bildung des Chlorids innig verrieben und in den entstandenen Brei solange Chlor eingeleitet, bis sich alles in eine zähe, halbflüssige Masse verwandelt hat. Diese Masse wird von der Säure abgetrennt und mit Wasserdampf behandelt. Dabei geht ein schwach rötlich gefärbtes Öl über, das bei dem Versuch, es unter gewöhnlichem Druck zu destillieren, sich heftig zersetzt. Es wurde daher im Vakuum destilliert.

Bei der ersten Fraktionierung unter 10 mm Druck wurden 3 Fraktionen aufgefangen:

- I. Sdp. 128—145°,
- II. » 145—150°,
- III. » 150—151° (Hauptmenge).

An den Fraktionen II und III wurden Chlorbestimmungen ausgeführt:

II. 0.2132 g Sbst.: 0.2033 g AgCl. — III. 0.2577 g Sbst.: 0.3338 g AgCl.

$C_7H_5NO_2Cl_2$. Ber. Cl 34.42.

Gef. » II. 23.58, III. 32.03.

Fraktion III wurde durch nochmalige Destillation unter 10 mm Druck zerlegt in

- Fraktion IIIa: Sdp. 130—145°,
- » IIIb: » 145—146°,
- » IIIc: » 146—147°.

Bei der Chlorbestimmung wurden erhalten:

IIIa. 0.2260 g Sbst.: 0.2920 g AgCl. — IIIc. 0.2482 g Sbst.: 0.3271 g AgCl.

Gef. Cl IIIa 31.95, IIIc 32.59.

Danach stellt das Reaktionsprodukt etwas verunreinigtes *o*-Nitrobenzalchlorid dar. Es zeigte sich, daß auch die zweimal fraktionierte Substanz beim Stehen geringe Mengen eines krystallinischen Produkts abschied, wodurch die Abweichung der gefundenen Chlorzahlen von der Theorie ihre Erklärung findet.

b) Bromierung.

Zu einer Lösung von 20 g Bromkalium in 160 g Wasser werden 20 g Brom gesetzt und darauf 34.5 g der Diquecksilberbase in kleinen Portionen unter gutem Schütteln langsam eingetragen. Die Zersetzung findet unter geringer Erwärmung sehr rasch statt und es bildet sich eine zusammengeballte, fast ganz feste Masse. Man läßt bis zum nächsten Tage stehen, trennt den Niederschlag von der Flüssigkeit, fällt aus letzterer das darin enthaltene

Quecksilber als Oxyd aus und extrahiert den Niederschlag mit Äther. Es wurden erhalten: HgO 18.7 g, ätherunlöslicher Rückstand (unzersetzte Base) 11.2 g, Ätherrückstand 9.3 g.

Der Ätherrückstand krystallisiert aus Alkohol in prächtig ausgebildeten, zollangen, derben Spießen vom Schmp. 44—45°. Der Schmelzpunkt des *o*-Nitrobenzalbromids ist von mir (loc. cit.) zu 46° angegeben worden.

0.1902 g Sbst.: 0.1978 g CO₂, 0.0354 g H₂O. — 0.1815 g Sbst.: 0.2308 g AgBr.

C₇H₅NO₂Br₂. Ber. C 28.48, H 1.71, Br 54.22.
Gef. » 28.36, » 2.08, » 54.12.

Bei längerem Kochen mit Sodalösung am Rückflußkühler geht das Bromid in *o*-Nitrobenzaldehyd über.

c) Jodierung.

47.6 g Jod werden in 400 g Jodkaliumlösung gelöst und 34.5 g Diquecksilberbase unter Schütteln langsam eingetragen. Es scheidet sich ein eigelber Niederschlag ab, der, aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert, schön ausgebildete gelbe Prismen vom Schmp. 70—72° bildet. Die alkoholischen Lösungen färben sich beim Kochen mit dem Jodid jedesmal braun, es findet also eine geringe Jodabscheidung statt. Aus diesem Grunde blieb der gefundene Jodwert etwas hinter dem berechneten zurück.

0.1998 g Sbst.: 0.2384 g AgJ.

C₇H₅NO₂J₂. Ber. J 65.28. Gef. J 64.50.

Trotz dieser Abweichung von der theoretisch berechneten Jodzahl ist wohl nicht daran zu zweifeln, daß in dem Jodierungsprodukt das *o*-Nitrobenzaljodid vorliegt.

Einführung von Quecksilber in das *p*-Nitrotoluol.

Aus 150 g Sublimat gewonnenes und gut ausgewaschenes Quecksilberoxyd (2 Mol.-Gew.) wird mit 1¼ l Wasser, welche 22 g (2 Mol.-Gew.) Natron enthalten, in einem mit Luftzuleitungsrohr und Rückflußkühler versehenen Kolben zum Sieden erhitzt, 37.5 g *p*-Nitrotoluol (1 Mol.-Gew.) zugesetzt und unter Einleiten eines kräftigen Luftstromes 9—10 Stunden gekocht. Der rotbraune Niederschlag wird abgesaugt und zur Entfernung geringer Mengen *p*-Nitrotoluol mehrmals mit Alkohol und dann mit Wasser ausgekocht. Er gibt beim Behandeln mit kalter, verdünnter Schwefelsäure kein Quecksilber ab, ist also frei von Quecksilberoxyd. Sein Gewicht betrug 129 g, während sich für ein *p*-Nitrobenzalmercuroxyd 153 g berechnen würden.

Nach einer Analyse enthält diese Verbindung mehr als 2 Atome Quecksilber, wofür auch der Umstand spricht, daß nicht das gesamte *p*-Nitrotoluol an der Reaktion teilgenommen hatte.

Mit überschüssiger, verdünnter Salpetersäure gekocht, geht die Verbindung unter Abspaltung ihres Quecksilbers in *p*-Nitrobenzoesäure über, welche, in der üblichen Weise gereinigt, bei 235—236° schmolz.

Einführung von Quecksilber in das 2,4-Dinitrotoluol.

18.2 g Dinitrotoluol (1 Mol.-Gew.) und 54.2 g Quecksilberchlorid (2 Mol.-Gew.) werden in 600 ccm absolutem Alkohol in der Hitze gelöst, darauf soweit abgekühlt, daß eben noch alles gelöst ist, und eine Lösung von 13.8 g Natrium (6 At.-Gew.) in 270 ccm Alkohol rasch unter Umschwenken zugesetzt. Es scheidet sich sofort ein braunroter, voluminöser Niederschlag ab, der abfiltriert, mit Alkohol ausgewaschen und zur Entfernung des Chlornatriums mehrmals mit Wasser ausgekocht wird. Sein Gewicht betrug 58 g, während sich für ein Dimercuroxyd 59.6 g berechnen.

Die Quecksilberverbindung des Dinitrotoluols ist leichter spaltbar als das Derivat des *o*-Nitrotoluols. So wird sie nicht nur durch Schwefelwasserstoff glatt in Quecksilbersulfid und Dinitrotoluol gespalten, sondern auch beim Kochen mit 10-prozentiger Salzsäure, besonders leicht bei Gegenwart von Aceton, liefert sie Dinitrotoluol zurück.

Zur Oxydation wurden 10 g der Verbindung in 20 g Salpetersäure (spez. Gew. 1.4), die vorher gelinde erwärmt war, langsam eingetragen und die Mischung so lange im Wasserbad erwärmt, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen, darauf mit Wasser verdünnt, sodaalkalisch gemacht, vom Quecksilberniederschlag abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure zersetzt. Die Fällung enthält ein Gemenge zweier Säuren, von denen die in geringerer Menge vorhandene, schwerer lösliche größtenteils ausfällt, während die andere in der wäßrigen Lösung bleibt. Man reinigt die Säuren durch Kochen mit Calciumcarbonat und Tierkohle. Die schwerer lösliche zeigte den Schmp. 237° und scheint danach mit *p*-Nitrobenzoesäure identisch zu sein. Die leichter lösliche Säure, welche das Hauptprodukt der Oxydation bildet, krystallisiert in glänzenden, schwachgelblichen, durchsichtigen Prismen vom Schmp. 178—179°. Sie erwies sich als identisch mit der 2,4-Dinitrobenzoesäure.

0.3032 g Sbst.: 0.4426 g CO₂, 0.0594 g H₂O. — 0.2358 g Sbst.: 26.6 ccm N (11°, 744.5 mm).

C₇H₄N₂O₆. Ber. C 39.61, H 1.90, N 13.21.

Gef. » 39.81, » 2.19, » 13.11.

Bei der Ausführung vorstehender Arbeit hatte ich mich der wertvollen Hilfe meiner Privatassistenten, Hrn. Dr. Unverzagt und Dr. Broeg, zu erfreuen, denen ich auch an dieser Stelle bestens danke.