

Körper  $C_8H_6O_2$  <sup>1)</sup>.

5 g Isonitroso-hydrindon wurden wie bei der Methylverbindung mit 25 g Formaldehydlösung und 200 g konzentrierter Salzsäure zur Reaktion gebracht. Es schied sich nach und nach ein fester Körper aus, der zuerst alle 24 Stunden, später alle paar Tage abfiltriert wurde. Nur aus den ersten Fraktionen ließ sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol in geringer Menge ein einheitlicher Körper in lichtbrechenden, farblosen Nadelchen gewinnen, der nach vorherigem Sintern bei 183—184° zu einer roten Flüssigkeit schmolz.

4.607 mg Stbst.: 12.02 mg  $CO_2$ , 1.83 mg  $H_2O$ . — 4.662 mg Stbst.: 12.17 mg  $CO_2$ , 1.98 mg  $H_2O$ .

$C_8H_6O_2$ . Ber. C 71.64, H 4.48.

Gef. » 71.15, 71.20, » 4.45, 4.75.

Der Körper löst sich in Alkalien in der Kälte nur wenig mit gelber Farbe; beim Erwärmen tritt leicht Lösung mit violetter Farbe ein. Konzentrierte Schwefelsäure löst grün; bei Zugabe von Thiophen wird die Farbe nicht verändert.

#### 416. Arthur Abelmann: Über die Darstellung von mercurierten Alkoholen der aromatischen Reihe.

[Vorläufige kurze Mitteilung.]

(Eingegangen am 15. September 1914.)

Diese und die folgende Abhandlung »Über eine neue Methode zur gemeinsamen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Quecksilber in organischen Quecksilberverbindungen« wurden auf Anregung des Hrn. Prof. V. Grignard in dessen Laboratorium des chemischen Instituts zu Nancy in der Zeit vom Januar bis Ende Juli dieses Jahres ausgeführt.

Ich benutze die Gelegenheit, um Hrn. Prof. Grignard für die wertvollen Ratschläge, mit denen er mich bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise unterstützte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. —

Obwohl es dank den Arbeiten O. Dimroths und der andern Autoren, die sich nach ihm erfolgreich auf diesem Gebiete betätigt

<sup>1)</sup> Bei der Darstellung des Isonitroso- $\alpha$ -hydrindons nach Gabriel und Stelzner (B. 29, 2603 [1896]) ließen wir die Temperatur bis auf 70° steigen. Wir erhielten so aus 20 g Hydrindon 20 g rohes Isonitroso-hydrindon, während Gabriel und Stelzner aus 10 g nur 6.8 g erhalten haben.

haben, gelungen ist, fast alle Gruppen der aromatischen Reihe zu mercurieren, sind bis heute mercurierte aromatische Alkohole nicht bekannt.

Ich habe es mir zur Aufgabe gestellt, diese Lücke auszufüllen.

Da meine Versuche, die aromatischen Alkohole direkt zu mercurieren, bis jetzt erfolglos geblieben sind, habe ich versucht, zum Ziele zu gelangen, indem ich magnesium-organische Verbindungen auf mercurierte Ketone einwirken ließ.

Als Ausgangsmaterial diente mir zunächst das bereits von O. Dimroth und seinen Schülern <sup>1)</sup> beschriebene mercurierte Acetophenon und Benzophenon, deren Darstellung einer Abänderung unterzogen wurde, worauf demnächst in einer ausführlicheren Abhandlung der »Berichte« näher eingegangen werden soll.

Der Apparat und die Darstellungsweise zur Erhaltung mercurierter aromatischer Alkohole sind die gleichen, deren man sich gewöhnlich zur Bereitung der magnesium-organischen Verbindungen bedient.

Da ich es bei diesen Arbeiten, infolge des geringen Ausgangsmaterials, mit nur kleinen Mengen zu tun hatte, habe ich zur Vermeidung von Verlusten durch Feuchtigkeit zunächst die Luft aus dem vorher sorgfältig getrockneten Apparat durch Einleiten von Wasserstoff vertrieben.

#### Einwirkung von Organo-magnesiumverbindungen auf Acetophenon-quecksilberchlorid.

Um einen mercurierten, tertiären Alkohol aus Acetophenon-quecksilberchlorid zu erhalten, ließ ich zunächst 1 g Magnesium auf 4.6 g Bromäthyl einwirken. Sobald alles Magnesium in Lösung gegangen war, gab ich in kleinen Portionen 15 g Acetophenon-quecksilberchlorid hinzu, wobei der Apparat stets in Verbindung mit dem Wasserstoffentwickler belassen wurde.

Es tritt, besonders zu Beginn, eine lebhafte Reaktion ein, so daß der Äther zu kochen beginnt. Durch Abkühlen des Kolbens mit Eis wird die Reaktion zwar bedeutend verlangsamt, doch ist sie noch bei einer Temperatur von 0° bemerkbar.

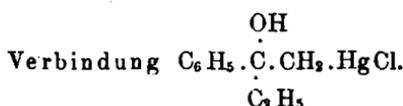
Nach Zugabe des größten Teiles der Substanz erwärmt man ein wenig und schüttelt den Kolben zur Unterstützung der Reaktion auf dem Grignardschen Schüttelapparat <sup>2)</sup>. Gegen Ende der Reaktion scheidet sich aus der ätherischen Flüssigkeit eine ölige Schicht aus,

<sup>1)</sup> B. 35, 2868—2869 [1902].

<sup>2)</sup> Grignard, Bl. [4] 13, 952 [1913].

welche mit der Zeit zu einer festen Masse erstarrt. Nachdem die ganze Menge der Substanz in den Kolben eingeführt ist, wird noch drei Stunden geschüttelt. Hierauf wird der Inhalt des Kolbens nach und nach in ein Eisstücke enthaltendes Gefäß gegeben. Die Hydrolyse ist ruhig. Die Zersetzung der Magnesium-Doppelverbindung geschieht weiter nach der Angabe von Klages<sup>1)</sup>.

Hierauf trennt man die ungelöst zurückbleibende Schicht von der Flüssigkeit.



Diese Verbindung wurde aus der bei der oben beschriebenen Operation ungelöst gebliebenen Masse auf folgende Weise erhalten. Man zieht die — infolge von Spuren metallischen Quecksilbers — etwas grau gefärbte Masse mit Chloroform aus, wobei fast alles in Lösung geht. Diese Lösung wird durch Abdestillieren des größten Teiles des Chloroforms konzentriert, worauf sich eine gelbliche Masse ausscheidet, aus welcher man durch dreimaliges Umkrystallisieren in Chloroform und wiederholtes Waschen mit Äther ein krystallinisches, schwach gelb gefärbtes Pulver erhält, welches man im Vakuum, vor Licht geschützt, trocknet.

Im allgemeinen sind diese Verbindungen der Gattung Carbinole recht empfindlich und zersetzen sich leicht, weshalb man bei ihrer Darstellung vorsichtig umgehen muß, man darf sie besonders nicht dem Licht aussetzen.

Der so dargestellte Körper schmilzt, oder, richtiger gesagt, zersetzt sich bei 129—131°. Das Quecksilber läßt sich bereits durch Schwefelammonium nachweisen.

Mit dem Grignardschen Reagens reagiert er lebhaft. Konzentrierter Schwefelsäure gegenüber zeigt diese organische Quecksilberverbindung das für Carbinole charakteristische Verhalten, die Säure färbt sich hellgrün, diese Färbung verschwindet beim Eingießen in Wasser momentan.

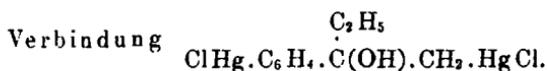
Die Analysen wurden nach dem neuen Verfahren zur gemeinsamen Bestimmung von C, H, Hg neben einander ausgeführt, dessen genaue Beschreibung nachstehend veröffentlicht wird.

Da die ersten Analysen zeigten, daß man es bei diesen Carbinolen mit Verbindungen zu tun hat, die äußerst schwer verbrennen, wurde die Substanz zuvor sorgfältig mit feinem Kupferoxyd-Pulver gemischt.

<sup>1)</sup> Klages, B. 38, 2221 [1905].

Die so vorgenommene Analyse gab folgendes Resultat:

0.2761 g Sbst.: 0.3131 g CO<sub>2</sub>, 0.0861 g H<sub>2</sub>O, 0.1437 g Hg.  
 C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>OClHg. Ber. C 31.20, H 3.40, Hg 52.08.  
 Gef. » 30.94. » 3.49, » 52.04.



Man erhält eine kleine Menge dieser Verbindung durch Behandeln der flüssigen Schicht mit Chloroform in der bei der Mono-Verbindung beschriebenen Weise, zunächst als eine ölige Masse. Nach längerem Behandeln mit Ligroin und öfterem Umkrystallisieren in Chloroform erhält man daraus einen weißen Körper in Schuppenform. Die im Vakuum vor Licht geschützt getrockneten Schuppen schmelzen und zersetzen sich bei 138—139°. Mit Schwefelwasserstoff gibt die Verbindung einen Niederschlag von Quecksilbersulfid.

Mit Grignardschem Reagens reagiert der Körper recht lebhaft; konzentrierter Schwefelsäure gegenüber zeigt auch dieser Körper den für Carbinole charakteristischen Farbenumschlag, gekennzeichnet dadurch, daß die Schwefelsäure grün gefärbt wird, welche Farbe beim Eingießen in Wasser augenblicklich verschwindet.

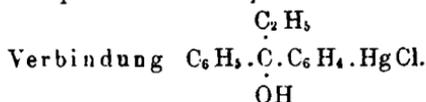
Auch dieser Körper läßt sich sehr schwer verbrennen. Die erste Analyse, bei der sich in dem Schiffchen nach der Verbrennung noch Kohlenstoff nachweisen ließ, gab folgendes Resultat:

0.3221 g Sbst.: 0.2003 g CO<sub>2</sub>, 0.0601 g H<sub>2</sub>O, 0.2075 g Hg.  
 C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>OHg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 19.35, H 1.935, Hg 64.70.  
 Gef. » 16.96, » 2.059, » 64.42.

Da mir nicht genügend Substanz zu einer neuen Verbrennung zur Verfügung stand, habe ich den Kohlenstoff nochmals mit dem Apparat nach Corleis bestimmt und erhielt so folgenden Wert für den Kohlenstoff:

0.1096 g Sbst.: 0.0783 g CO<sub>2</sub>.  
 Ber. C 19.35. Gef. C 19.48.

Einwirkung von Organo-magnesiumverbindungen  
 auf Benzophenon-monoquecksilberchlorid,



Man stellt diesen Körper in der im vorigen Abschnitt beschriebenen Weise dar.

Ich habe zu diesem Zweck auf  $\frac{1}{24}$  Molekül des Monoquecksilberchlorid-benzophenons  $\frac{1}{24}$  Molekül Äthyl-magnesiumbromid einwirken lassen. Zu Beginn tritt lebhaftere Reaktion ein, und das Reaktionsgemisch nimmt eine fluoreszierende violette Färbung an, welche aber

leicht wieder verschwindet. Nach Zugabe von etwa der Hälfte der Substanz wird die Reaktion bedeutend langsamer, und die Färbung ist fast nicht mehr wahrnehmbar. Nach Einführung der Gesamtmenge besteht das Reaktionsgemisch aus drei Schichten, der ätherischen, einer öligen und einer festen. Nach etwa vierstündigem Schütteln wird auch die ölige Schicht fest.

Hierauf wird das Reaktionsprodukt nach der Hydrolyse und weiteren üblichen Behandlung mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren eines Teiles des Äthers scheidet sich eine ölige Masse aus. Durch wiederholtes langes Behandeln mit Ligroin und Äther und öfteres Umkrystallisieren gelangt man dazu, eine weiße Verbindung in Krystallpulverform zu isolieren, welche bei 106° unter Zersetzung schmilzt.

In dieser Verbindung ist das Quecksilber sehr fest gebunden. Weder Schwefelammonium noch Schwefelwasserstoff geben eine Fällung von Quecksilbersulfid. Mit Grignard'schem Reagens reagiert die Verbindung lebhaft; mit konzentrierter Schwefelsäure gibt sie eine dunkelgrüne Färbung, welche bei Wasserzugabe sofort verschwindet.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.2172 g Subst.: 0.3234 g CO<sub>2</sub>, 0.0735 g H<sub>2</sub>O, 0.0968 g Hg.

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O HgCl. Ber. C 40.26, H 3.32, Hg 44.74.

Gef. » 40.61, » 3.77, » 44.58.

Die Arbeiten werden fortgesetzt.

Nancy, Chemisches Institut der Universität, 29. Juli 1914.

#### 417. Arthur Abelman: Über eine neue Methode zur gemeinsamen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Quecksilber in organischen Quecksilberverbindungen.

(Eingegangen am 15. September 1914.)

Da man sich schon seit langem mit der Darstellung von organischen Quecksilberverbindungen befaßt, darf es nicht wundernehmen, daß man schon früh versucht hat, Quecksilber, Kohlenstoff und Wasserstoff neben einander gemeinsam zu bestimmen. Bereits 1851 hat Hinterberger<sup>1)</sup> ein Verfahren beschrieben, das aber, wie der Verfasser selbst angibt, um 2—8 mg zu geringe Resultate ergibt. Frankland und Duppa<sup>2)</sup> geben eine andre Methode an, die später noch verschiedenen Abänderungen unterzogen wurde, ohne daß es indessen

<sup>1)</sup> Liebig und Kopp, 1851, S. 638.    <sup>2)</sup> A. 130, 107, 108 [1864].