

**206. Georg Sachs: Über die Einwirkung von Mercaptanen und Schwefelwasserstoff auf das *o*-Chlorquecksilber-benzoylchlorid.**

[Aus dem II. Chem. Institut der Universität Wien.]

(Eingegangen am 30. Juli 1920.)

Die durch besondere Festigkeit ausgezeichnete Bindung zwischen Quecksilber und Kohlenstoff ist bereits in den verschiedensten Richtungen näher untersucht worden und hat zur Synthese einer Unzahl metallorganischer Verbindungen geführt. Die eigenartige Verwandtschaftsbeziehung zwischen diesem Metalle und anderen Elementen kann sich in diesen Verbindungen in recht bemerkenswerten Reaktionen äußern, über deren Natur wir weit weniger unterrichtet sind. Zunächst sollen unsere Kenntnisse über das Verhalten gegenüber dem Sulfid-Schwefel, von dem auch die folgende Arbeit handelt, ganz kurz skizziert werden.

Die Einwirkung von Alkalisulfiden führt bei vielen organischen Quecksilberverbindungen sofort zur völligen Abspaltung des Quecksilbers in Form von Quecksilbersulfid. Außer bei unmittelbarer Nachbarschaft einer Carbonylgruppe<sup>1)</sup> ist eine derartige Zersetzlichkeit der organischen Quecksilber-Bindung in wenigen Fällen, wie bei einigen Naphtholen und Naphthylaminen<sup>2)</sup> und den Verbindungen  $\text{Hg}(\text{CBr}:\text{CBr})_2$ ,  $\text{Hg}(\text{CCl}:\text{CCl})_2$ <sup>3)</sup>, beobachtet worden. Aus den Lösungen der meisten übrigen Körper, die das Quecksilber an einen Kohlenstoffrest gebunden enthalten, werden jedoch die entsprechenden metallorganischen Sulfide gefällt, die einen hohen Grad von Beständigkeit aufweisen können. K. A. Hofmann und Feigel<sup>4)</sup> haben gezeigt, daß bei Behandlung des Mercarbids  $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_4\text{H}_2$ , und ihm nahestehender Verbindungen mit Kaliumpolysulfid, zum Teil auch mit Chlorschwefel in Benzollösung, nur ein Teil des Quecksilbers eliminiert wird und man so zu neuartigen Quecksilber- und Schwefelhaltigen Verbindungen gelangen kann.

Für den Grad der Beständigkeit der erwähnten Sulfide gegen Säuren dürfte wohl die Beobachtung von Pesci<sup>5)</sup> eine allgemeinere Gültigkeit beanspruchen, daß aus dem Phenylquecksilbersulfid,  $(\text{C}_6\text{H}_5.\text{Hg})_2\text{S}$ , durch Salzsäure mit größter Leichtigkeit Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt wird. Werden jene Sulfide jedoch für

<sup>1)</sup> Schoeller und Schrauth, B. **42**, 783 [1909]; Schrauth und Bauerschmidt, B. **47**, 2736 [1914].

<sup>2)</sup> Gadamer, Z. Ang. **26**, 627 [1913].

<sup>3)</sup> K. A. Hofmann und Kirmreuther B. **41**, 314 [1908].

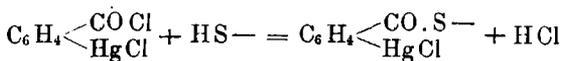
<sup>4)</sup> B. **38**, 3654 [1905].

<sup>5)</sup> G. **29**, I 394 [1899].

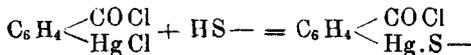
sich<sup>1)</sup> oder mit einem indifferenten Lösungsmittel erhitzt, so findet ein höchst beachtenswerter Zerfall nach dem Schema  $X\text{Hg}\cdot\text{S}\cdot\text{HgX} = X\text{HgX} + \text{HgS}$  statt, der sich zur Darstellung zahlreicher Quecksilberdiaryle als äußerst wertvoll erwiesen hat. Unter den Thiosalzen organischer Quecksilberverbindungen<sup>2)</sup> sind die Thiosulfate wegen gleicher Verwendbarkeit besonders wichtig.

Systematischen Untersuchungen über die Natur der Quecksilber-Schwefel-Bindung hat sich in neuerer Zeit Lecher<sup>3)</sup> zugewendet. Er erörtert an der Hand der Erscheinungen der Thermochromie und der thermischen Zersetzungen bei den Mercaptiden des Quecksilbers die Möglichkeit einer Auflockerung dieser Bindung bei höheren Temperaturen.

Einige von mir beabsichtigte synthetische Versuche gaben die Veranlassung, mich mit der Frage über das Verhalten der Sulfhydrylgruppe gegenüber dem *o*-Chlorquecksilber-benzoylchlorid näher zu befassen. Es war für mich wichtig zu wissen, ob die Einwirkung der genannten Gruppe nach Schema 1:



oder nach Schema 2:



erfolgt oder ob, was auch denkbar wäre, beide Reaktionen gleichzeitig auftreten. Es ergab sich ein durchaus verschiedenes Verhalten von Mercaptanen und Schwefelwasserstoff, indem Mercaptane zum Reaktionsverlauf 1 führten, während Schwefelwasserstoff im Sinne von Schema 2 reagierte. Ich fand nämlich, daß Äthylmercaptan in der Hauptreaktion *o*-Chlorquecksilber-thiolbenzoesäure-äthylester,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{HgCl})\cdot\text{CO}\cdot\text{SC}_2\text{H}_5$ , bildet, Schwefelwasserstoff hingegen das Sulfid des *o*-Quecksilber-benzoylchlorids,  $\text{S}(\text{Hg}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COCl})_2$ , aus der Lösung niederschlägt, das den eingangs erwähnten organischen Quecksilbersulfiden an die Seite zu stellen ist. Es ist das Säurechlorid der bekannten *o*-Sulfidquecksilber-benzoesäure<sup>4)</sup>, von welcher auch der Methylester bereits beschrieben worden ist<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Schoeller, Schrauth und Hueter, B. 53, 634 [1920].

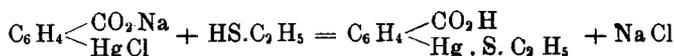
<sup>2)</sup> Pesci, G. 29, I 394 [1899]; Fourneau und Vila, Bl. [4] 9, 938 [1911].

<sup>3)</sup> B. 48, 1425 [1915]; B. 53, 568, 577 [1920].

<sup>4)</sup> Pesci, R. A. L. [5] 10, I 413 [1901]; G. 32, II 292 [1902].

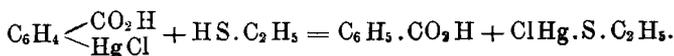
<sup>5)</sup> Schoeller, Schrauth und Hueter, B. 53, 636 [1920].

Eine Erklärung für die Reaktionslosigkeit der Gruppe — HgCl dem Mercaptan gegenüber fand ich, als ich einerseits Chlorquecksilber-benzoesäure, andererseits Phenylquecksilberchlorid mit Mercaptan in Acetonlösung sowohl bei Zimmertemperatur, als auf dem Wasserbade zur Reaktion zu bringen suchte. Diese blieb — bis auf die Bildung einzelner amorpher Flocken — aus. Hingegen trat sie bei gewöhnlicher Temperatur und verhältnismäßig rasch ein, als ich das Natriumsalz der Chlorquecksilber-benzoesäure zur Anwendung brachte, und führte nach der Gleichung:

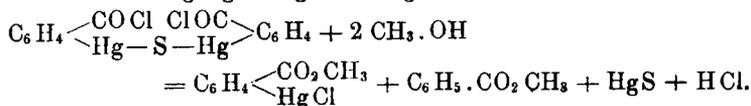


glatt zur *o*-Mercaptoquecksilber-benzoesäure. Die Umsetzung findet also erst statt, wenn der durch sie entstehende Chlorwasserstoff gleichzeitig neutralisiert wird. Dieser Umstand, sowie Anzeichen einer leichten Hydrolysierbarkeit der erhaltenen Mercaptosäure lassen die noch nicht beschriebene Klasse der organischen Quecksilbermercaptide als Salze einer sehr schwachen Säure erscheinen, in denen die spezifische Verwandtschaft zwischen Quecksilber und Schwefel keine ausschlaggebende Rolle spielt. Sie weichen in ihren Entstehungsbedingungen augenfällig von den allerdings meist sehr schwer löslichen Mercaptoquecksilberchloriden (z. B. dem Äthylmercaptoquecksilberchlorid,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{HgCl}$ )<sup>1)</sup> ab, die aus einer alkoholischen Sublimatlösung durch die freien Mercaptane ausgefällt werden.

Erst bei 150° im Einschlußrohr findet Einwirkung des Mercaptans auf die Chlorquecksilber-benzoesäure und auf das Phenylquecksilberchlorid statt; diese führt jedoch nicht zur Mercaptierung dieser Körper, sondern zur Sprengung der Quecksilber-Kohlenstoff-Bindung. Der Reaktionsverlauf läßt sich — abgesehen von der Abscheidung metallischen Quecksilbers — z. B. im Falle der Chlorquecksilber-benzoesäure durch folgende Gleichung ausdrücken:



Eine ähnliche Aufspaltung tritt bei der Umsetzung des Sulfidquecksilber-benzoylchlorids mit siedendem Methylalkohol ein. Es erfolgte nämlich, wie in der Regel bei derartigen Sulfiden, Ausscheidung von Quecksilbersulfid, aber der Rest des Moleküls zerfiel glatt unter Beteiligung des gleichzeitig entstehenden Chlorwasserstoffs:



<sup>1)</sup> Debus, A. 72, 18 [1849].

Zur Darstellung des von mir benötigten *o*-Chlorquecksilber-benzoylchlorids erschien mir das von Heumann und Köchlin<sup>1)</sup> zum ersten Male verwendete, von H. Meyer in zahlreichen Fällen erprobte Thionylchlorid besonders geeignet. Über sein Verhalten zu organischen Quecksilberverbindungen scheinen seit Heumann und Köchlin<sup>1)</sup> keine Beobachtungen vorzuliegen. Sie erzielten beim Quecksilberdiphenyl Bildung von Phenylquecksilberchlorid, beim Quecksilberdi- $\alpha$ -naphthyl weitergehende Zersetzung zu  $\beta$ -Chlor-naphthalin und Quecksilberchlorid. Bei seiner Anwendung auf die mercurierte Benzoesäure machte ich einige Erfahrungen, die nicht unerwähnt bleiben sollen. Es trat nämlich von den beiden Verbindungen, die für die Darstellung in Betracht kamen, dem Anhydrid der *o*-Oxyquecksilber-benzoesäure,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ Hg \end{array} \right\rangle O$ , und der Chlorquecksilber-benzoesäure, nur die erste überhaupt in Reaktion. Dabei bildete sich das Chlorquecksilber-benzoylchlorid in einer Ausbeute bis gegen 60% der Theorie neben einer amorphen Masse, aus der mittels Nitro-benzols etwas Chlorquecksilber-benzoesäure isoliert werden konnte. Chlorquecksilber-benzoesäure wurde hingegen nur zu einem ganz geringen Betrage völlig zersetzt, das gesuchte Säurechlorid konnte auch nicht in Spuren gefunden werden. Auch *o*-Mercaptoquecksilber-benzoesäure lieferte bei gleicher Behandlung neben einer geringen, tiefer greifenden Zersetzung nur Chlorquecksilber-benzoesäure. Maßgebend für dieses Verhalten ist wohl die Reaktion zwischen Mercaptanen oder Mercaptiden und Thionylchlorid, die zur Bildung von organischen Sulfiden und Polysulfiden, Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff bzw. Chloriden führt<sup>2)</sup>.

### Versuche.

#### *o*-Sulfidquecksilber-benzoylchlorid.

3.5 g *o*-Chlorquecksilber-benzoylchlorid wurde in Äther gelöst, von dem es recht schwer aufgenommen wurde, und nachdem von etwas amorpher Substanz abfiltriert worden war, ein mit Phosphorpentoxyd getrockneter, mit Ätherdampf gesättigter Strom von Schwefelwasserstoff 4 Stdn. durchgeleitet. Es schied sich ein Niederschlag in dichten Zotten ab. Es wurde noch über Nacht stehen gelassen und dann filtriert. Der schwach gelbstichige Körper, 2.3 g, schmolz bis 230° nicht und entwickelte mit starker Salzsäure Schwefelwasserstoff.

<sup>1)</sup> B. 16, 1625 [1883].

<sup>2)</sup> Prinz, A. 223, 375 [1884]; Holmberg, A. 359, 89 [1908]; Tasker und Jones, Soc. 95, 1911 [1909].

Da er vollkommen unlöslich war, mußte er ohne weitere Reinigung analysiert werden und lieferte dabei mit der Formel  $S(\text{Hg} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COCl})_2$  vereinbare Werte.

0.2331 g Sbst.: 0.1958 g  $\text{CO}_2$ , 0.0213 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1905 g Sbst. (nach Carius): 0.0516 g  $\text{BaSO}_4$ , 0.1230 g  $\text{HgS}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2\text{SHg}_2$ . Ber. C 23.60, H 1.13, S 4.50, Hg 56.32.  
Gef. » 22.92, » 1.02, » 3.72, » 55.67.

Durch Einengen der Mutterlauge wurden noch 0.8 g im wesentlichen unveränderten Chlorids erhalten.

Wurde das Sulfid mit einer wäßrigen Suspension von Quecksilberoxyd geschüttelt oder gekocht, so wandelte sich dieses nicht in schwarzes Quecksilbersulfid um, wie es zu erwarten gewesen wäre, wenn nach Schema 1 (S. 1738) der Schwefelwasserstoff mit der Gruppe  $-\text{COCl}$  zu einem Thiosäure-anhydrid reagiert hätte. Eine weitere Bestätigung dafür, daß der Schwefel an das Quecksilber der organischen Verbindung getreten war, gab die Zersetzung durch Methylalkohol.

#### *o*-Sulfidquecksilber-benzoylchlorid und Methylalkohol.

1.3 g Sulfidquecksilber-benzoylchlorid, mit der 20-fachen Menge Methylalkohol gekocht, färbten sich in kurzem schwarz. Gleichzeitig trat angenehmer Estergeruch (Benzoessäure-methylester) auf. Beim Filtrieren blieben 0.4 g  $\text{HgS}$  zurück; es war demnach der gesamte Schwefel in dieser Form aus dem Molekül abgespalten worden. Durch Einengen des Filtrates, Eingießen in Wasser und schließlich durch Ausäthern wurden im ganzen noch 0.7 g Substanz gewonnen, die, wiederholt aus Methylalkohol und Chloroform umkrystallisiert, 0.3 g vom Schmp.  $181.5-182^\circ$  lieferten. Die Resultate der Verbrennung stimmten annähernd mit den für *o*-Chlorquecksilber-benzoessäure-methylester geforderten Werten überein:

0.1419 g Sbst.: 0.1313 g  $\text{CO}_2$ , 0.0261 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{ClHg}$ . Ber. C 25.88, H 1.90.  
Gef. » 25.24, » 2.06.

Der Chlorquecksilber-benzoessäure-methylester ist vor kurzem von Schrauth, Schoeller und Hueter (l. c.) beschrieben worden. Der von ihnen angegebene Schmp. ( $142-162^\circ$ ) ist bedeutend tiefer und unschärfer als der von mir gefundene. Doch war bei einigen Fraktionen, die etwa ein Jahr bei mir gestanden hatten, der Schmelzpunkt gesunken und ließ sich durch Umkrystallisieren aus den verschiedensten Lösungsmitteln, wie Methylalkohol, Chloroform und Benzol, nicht mehr wesentlich in die Höhe bringen ( $149-149.5^\circ$ ). Nach ihrem Methoxylgehalt schien die Substanz rein und unverändert.

5.841 mg Sbst. (nach Pregl): 3.550 mg AgJ. — 4.789 mg Sbst. (nach Pregl): 2.995 mg AgJ.

Ber.  $\text{OCH}_3$  8.36. Gef.  $\text{OCH}_3$  8.03, 8.26.

Ob es sich hier um Isomerisation oder eine geringe Zersetzung der Substanz handelte, mag dahingestellt bleiben.

Eine kleine Probe des Anteiles vom Schmp. 181.5—182° wurde mit alkoholischem Kali verseift, mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure gefällt. Der chlorfreie Niederschlag wurde in einigen Tropfen konz. Ammoniumcarbonat-Lösung gelöst und in dieser durch Einimpfen einiger Kryställchen des Ammoniumsalses der *o*-Oxyquecksilber-benzoesäure eine gleiche Krystallbildung angeregt. Das Verseifungsprodukt war also *o*-Oxyquecksilber-benzoesäure-anhydrid. Die in diesem Abschnitt beschriebene Zersetzung des Schwefelkörpers läßt sich wohl am besten mit der oben angenommenen Konstitution erklären.

#### Äthylester der *o*-Chlorquecksilber-thiolbenzoesäure.

1.5 g Chlorquecksilber-benzoylchlorid wurde in heißem Benzol gelöst und bei Siedehitze eine Lösung von 0.3 g Äthylmercaptan in Benzol (dem molekularen Verhältnis 1:1 entsprechen 0.25 g) durch einen Tropftrichter einfließen gelassen, der unterhalb des Flüssigkeitsniveaus mündete. Unter Entwicklung von Chlorwasserstoff färbte sich die Lösung allmählich dunkel wie von kolloidalem Quecksilbersulfid. Nachdem bei weiterem Kochen keine merklichen Mengen von Chlorwasserstoff mehr entwichen, wurde ein Teil des Benzols abdestilliert. Die dadurch ausgeschiedene Substanz konnte durch Äther leicht von anhaftendem Quecksilbersulfid getrennt werden und gab so schließlich 0.7 g schwach gelblich gefärbter, mikroskopisch-rhombischer Blättchen vom Schmp. 142.5—144.5°. Sie waren in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton löslich.

0.2092 g Sbst.: 0.2034 g  $\text{CO}_2$ , 0.0406 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{OClSHg}$ . Ber. C 26.93, H 2.26.

Gef. » 26.52, » 2.17.

Sie entwickelten mit Methylalkohol keine Salzsäure, ließen sich vielmehr unverändert daraus umkrystallisieren. Damit war die Möglichkeit eines Säurechlorids, welches nach Schema 2 hätte entstehen müssen, ausgeschlossen und die Konstitution  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{HgCl})\cdot\text{CO}\cdot\text{SC}_2\text{H}_5$  bewiesen.

#### *o*-Chlorquecksilber-benzoesäure und Äthylmercaptan.

1 g Chlorquecksilber-benzoesäure wurde in Aceton gelöst und mit 0.3 g Mercaptan versetzt. (Die äquimolekulare Menge wäre 0.17 g.)

Nachdem die Lösung über Nacht gestanden war, wurde sie  $1\frac{1}{2}$  Stdn. unter guter Rückflußkühlung gekocht. Jeweils entnommene Proben erwiesen einen geringen Schwefelgehalt des im großen und ganzen immer noch unveränderten Verdampfungsrückstandes. Daneben hatten sich Spuren eines amorphen Körpers abgeschieden. Nun wurde in einem Einschlußrohr 8 Stdn. auf etwa  $150^\circ$  erwärmt. Dabei bildeten sich silberglänzende, durch Zersetzungsprodukte etwas grau gefärbte Krystallschuppen (0.6 g), die von einem nebenher entstandenen Quecksilberkügelchen leicht mechanisch getrennt wurden. Zur Analyse, für die die Substanz wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht weiter gereinigt wurde, wurde sie im Rohr mit Salpetersäure aufgeschlossen. Sie schien der Hauptsache nach Äthylmercapto-quecksilberchlorid,  $C_2H_5 \cdot S \cdot HgCl$ , zu sein.

0.1984 g Sbst. (elektrolytisch): 0.1294 g Hg. — 0.1982 g Sbst.: 0.1477 g  $BaSO_4$ .

$C_2H_5ClSHg$ . Ber. Hg 67.50, S 10.79.

Gef. » 65.22, » 10.23.

Aus der in der Mutterlauge enthaltenen Substanzmenge wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser etwas Benzoesäure isoliert.

#### Phenylquecksilberchlorid und Äthylmercaptan.

0.75 g Phenylquecksilberchlorid wurde in 30 ccm siedendem Aceton gelöst, aus dem es beim Erkalten zum größten Teil wieder austielf. Dieses Gemisch wurde mit einem starken Überschuß von Mercaptan versetzt und weiter wie beim vorhergehenden Versuch behandelt. Die beobachteten Erscheinungen waren die entsprechenden. Im Bombenrohr, in das die Lösung zur Trennung von dem geringen amorphen Niederschlag heiß filtriert worden war, kam es wieder zur Ausscheidung der silberglänzenden Krystalle (0.4 g) und metallischen Quecksilbers. Die Krystalle, die in ihrem Verhalten genau die Angaben von Debus<sup>1)</sup> über das Äthylmercapto-quecksilberchlorid befolgten, gaben beim Glühen mit Kalk:

0.1870 g Sbst.: 0.1246 g Hg, 0.0904 g AgCl.

$C_2H_5ClSHg$ . Ber. Hg 67.50, Cl 11.93.

Gef. » 66.63, » 11.96.

#### *o*-Mercaptoquecksilber-benzoesäure.

Das Natriumsalz der *o*-Chlorquecksilber-benzoesäure wurde aus rohem Oxyquecksilber-benzoesäure-anhydrid nach Pesci<sup>2)</sup> durch Eintragen in konz. Kochsalzlösung erhalten und aus 20-proz. Kochsalz-

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> R. A. L. [5] 9, I 259 [1900]; G. 32, II 285 [1902].

lösung umkrystallisiert. 3 g davon wurden mit 75 ccm Aceton, in dem es sich immerhin ein wenig löste, überschichtet und mit 1 g Mercaptan versetzt. (Die äquimolekulare Menge wäre  $\frac{1}{2}$  g.) Sofort beginnt sich der gelbliche Bodenkörper in weißes NaCl umzuwandeln. Das Reaktionsgemisch wurde einen Tag sich selbst überlassen, dann eine Stunde zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Beim Erkalten und nachher durch Einengen des Filtrates wurde im ganzen 2.2 g Substanz in fast reinem Zustande erhalten. Aus Aceton umkrystallisiert, schmolz sie zum Teil bei 138.5–140°, trübte sich aber gleichzeitig unter Bildung von schwarzem Quecksilbersulfid. Außer in Aceton, löste sie sich in Alkohol und Essigester, weniger in Benzol, Äther und Chloroform. Von Sodalösung wurde sie aufgenommen und gab beim Kochen dieser Lösung sowie ihrer Suspension in Wasser deutlich Mercaptangeruch.

0.1832 g Sbst. (nach Frankland und Duppa)<sup>1)</sup>: 0.1879 g CO<sub>2</sub>, 0.0399 g H<sub>2</sub>O, 0.0967 g Hg. — 0.1244 g Sbst. (nach Carius): 0.0731 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>SHg. Ber. C 28.23, H 2.63, Hg 52.41, S 8.38.

Gef. » 27.98, » 2.44, » 52.78, » 8.07.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß Schrauth und Schoeller bereits das Natriumsalz der Mercaptoquecksilber-benzoesäure erhalten haben. Laut dem von ihnen angemeldeten D. R.-P. Nr. 221 483 vom 25. 2. 1909<sup>2)</sup> werden Anhydride der Oxyquecksilber-carbonsäuren durch Behandeln mit Alkalisalzen, die mindestens ein Natriumatom an Schwefel gebunden haben, in wasserlösliche Verbindungen übergeführt. Unter den Quecksilberverbindungen wird auch das *o*-Oxyquecksilber-benzoesäure-anhydrid, unter den Alkalisalzen das Natriummercaptid erwähnt. Ob sie durch Wechselwirkung beider Verbindungen den fraglichen Körper darzustellen versuchten, überhaupt über die Erfahrungen, die sie bei Anwendung von Natriummercaptid machten, finden sich in der Patentschrift keine Angaben.

#### *o*-Chlorquecksilber-benzoylchlorid.

5 g Oxyquecksilber-benzoesäure-anhydrid, dessen Reinheit durch eine Quecksilber-Bestimmung festgestellt worden war, reagierte mit 15 g Thionylchlorid augenblicklich unter Aufschäumen. Beim Kochen löste sich ein Teil, fiel aber beim Erkalten wieder aus. Auf einem Filter gesammelt und mit Chloroform gewaschen, zeigten sich im Mikroskop Nadelchen neben einer amorphen Substanz, die beim Lösen in Benzol größtenteils zurückblieb und nach zweimaligem Umkrystallisieren vollkommen entfernt war. Die so gereinigte Substanz,

<sup>1)</sup> A. 130, 107 [1864]; Anschütz, A. 359, 208 [1908].

<sup>2)</sup> s. C. 1910, II 1767.

3.5 g, schmolz bei 173.5° unvollkommen und erwies sich nach der Analyse als Chlorquecksilber-benzoesäure-chlorid.

0.1990 g Sbst. (nach Liebig): 0.1532 g AgCl. — 0.1330 g Sbst. (nach Hofmann und Sand)<sup>1)</sup>: 0.0827 g HgS.

$C_7H_4OCl_2Hg$ . Ber. Cl 18.88, Hg 53.41.

Gef. » 19.04, » 53.61.

#### *o*-Chlorquecksilber-benzoesäure und Thionylchlorid.

Zur Darstellung der Chlorquecksilber-benzoesäure wurde das rohe Oxyquecksilber-benzoesäure-anhydrid nach Pesci<sup>2)</sup> in einer konz. Kochsalzlösung gelöst und mit Essigsäure die gewünschte Verbindung gefällt. Sie wurde aus viel heißem Wasser umkrystallisiert und durch eine Quecksilber-Bestimmung auf Reinheit geprüft. Sie schmolz unter Zersetzung zu einer dunklen Flüssigkeit bei einer Temperatur, die bei verschiedenen Bestimmungen zwischen 222—238° schwankte. Zu ihrer Identifizierung wurde bei den folgenden Versuchen, außer ihrem Zersetzungspunkt, ihr Verhalten gegen Pyridin benutzt. Sie löst sich darin spielend, erstarrt aber dann zu einer weißen Masse, die durch das Mikroskop in eine Schar charakteristischer Nadelchen aufgelöst wird.

1.6 g dieser Säure wurden mit 10 g Thionylchlorid überschüttet und 1 Stde. im Sieden erhalten. Es wurden 1.5 g ungelöster und unveränderter Säure zurückgewonnen, aus der sich mit Benzol keine Spur von Chlorquecksilber-benzoylchlorid gewinnen ließ. In der Mutterlauge konnten nur etwas Chlorquecksilber-benzoesäure und Zersetzungsprodukte, die bereits die Quecksilber-Reaktionen gaben, nachgewiesen werden.

Wurde *o*-Mercaptoquecksilber-benzoesäure mit Thionylchlorid zur Reaktion gebracht, so resultierte wieder nur Chlorquecksilber-benzoesäure. Aus den in der Mutterlauge verbliebenen Resten wurde dem äußeren Anschein nach etwas Mercaptoquecksilberchlorid isoliert, dessen Entstehung dann der Bildung von wenig Mercurisalzen aus der Chlorquecksilber-benzoesäure parallel gehen würde.

<sup>1)</sup> B. 33, 2697 [1900].

<sup>2)</sup> R. A. L. [5] 9, I 259 [1900]; G. 32, II 284 [1902].