

### 275. Georg Sachs und Heinrich Blesl: Über die Quecksilberverbindungen der Thiosalicylsäure.

[Aus d. II. Chem. Institut d. Universität in Wien.]

(Eingegangen am 13. Mai 1925.)

Quecksilbermercaptide bilden mit Quecksilbersalzen Doppelverbindungen, denen zumeist die Formel  $\text{Hg}(\text{SR})_2 + \text{HgX}_2 = (\text{R.S.Hg.X})_2$  zukommt. Der eine von uns<sup>1)</sup> hat speziell die Verbindungen des Äthylmercaptans genauer untersucht und seinen Ausführungen die einfachere Formel  $\text{R.S.Hg.X}$  zugrunde gelegt. Fast gleichzeitig erschien eine Arbeit von G. Mc. B. Smith und W. L. Semon<sup>2)</sup>, die die Theorie der Sulfidfällungen von einem neuen, vielversprechenden Gesichtspunkt aus betrachten und zu diesem Zwecke ebenfalls die Äthylmercaptosalze des Quecksilbers einer genaueren Untersuchung unterziehen. Die beiden Forscher sind aber der Ansicht, daß diesen Körpern die zuerst erwähnte doppelte Molekularformel zukomme und gründen diese Ansicht auf eine Gefrierpunkts-Bestimmung des Acetats in wäßriger Lösung. Ihrer Auffassung nach haben diese Körper den Bau  $\left[ \text{Hg} \begin{array}{c} \text{S}(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{S}(\text{C}_2\text{H}_5) \end{array} \text{Hg} \right] \text{X}_2$ , womit auch ihre Zersetzung durch flüssiges Ammoniak in Quecksilbermercaptid und Quecksilbersalz in Übereinstimmung steht. Indessen haben sie das Molekulargewicht in einem geringen Konzentrationsintervall gemessen. Wird die Konzentration der Lösung erhöht, so wächst der daraus ermittelte Wert für das Molekulargewicht kontinuierlich und übersteigt dabei schließlich die für das dimere Produkt geforderte Größe. Diese Tatsache dürfte darauf hinweisen, daß hier eine mit der Konzentration zunehmende Assoziation erfolgt, und läßt es als fraglich erscheinen, ob Schlüsse auf eine bestimmte Molekulargröße und weiter auf den molekularen Bau des Acetats und der übrigen Salze, wie sie Smith und Semon ziehen, gerechtfertigt sind.

Nun haben S. Hilpert und G. Grüttner<sup>3)</sup> gefunden, daß Molekulargewichts-Bestimmungen bei organischen Quecksilberverbindungen — es handelt sich bei ihnen allerdings um Siedepunkts-Bestimmungen — recht unsichere Werte liefern, und W. Steinkopf, W. Bielenberg und H. Augestad-Jensen<sup>4)</sup>, die diese Unstimmigkeiten bestätigen, finden daher kein Bedenken gegen die Möglichkeit, daß Körpern der Konstitution  $\text{R.Hg.X}$  die Form einer Doppelverbindung mit der doppelten Molekularformel  $\text{R}_2\text{Hg.HgX}_2$  zukomme, die mit einer beschränkten Anzahl von Tatsachen in besserer Übereinstimmung steht. Es schien daher zweckmäßig, auch auf dem Gebiet der Schwefelverbindungen zunächst auf direkte Bestimmung der Molekulargröße zu verzichten und statt dessen zu untersuchen, welche Formel für die Körper als Reaktionsformel in Betracht kommt, d. h., inwieweit sich diese Verbindungen im Augenblick der Reaktion so verhalten, als ob ihnen die eine oder die andere der möglichen Formulierungen zukäme.

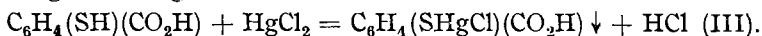
Zur Beantwortung dieser Frage wurde die Thiosalicylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SH})(\text{CO}_2\text{H})^2$ , herangezogen. Hier ist nämlich die Bildung eines Quecksilberkörpers vorauszusehen, dem durch innere Neutralisation eine anhydrid-

<sup>1)</sup> G. Sachs, Z. a. Ch. **135**, 273 [1924].    <sup>2)</sup> Am. Soc. **46**, 1325 [1924].

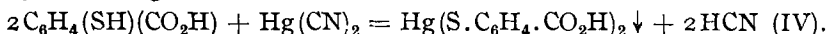
<sup>3)</sup> B. **47**, 187 [1914].    <sup>4)</sup> A. **430**, 59 [1923].

artige Struktur  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} S \\ \text{CO}_2 \end{array} \right\rangle Hg$  bzw.  $\left( C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} S \\ \text{CO}_2 \end{array} \right\rangle Hg \right)_n$  (I) zugeschrieben werden könnte, wenn an der einfachen Formulierung dieser Verbindungen als R.S.Hg.X festgehalten wird. Im anderen Fall müßte derselbe Körper als Quecksilbersalz der Zusammensetzung  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} S.Hg.S \\ \text{CO}_2.Hg.CO_2 \end{array} \right\rangle C_6H_4$  (II) aufgefaßt werden und sich dann in seinen Umsetzungen voraussichtlich wesentlich verschieden verhalten. Nebenbei wurde erwartet, daß sich vielleicht die Molekulargröße dieses Körpers direkt feststellen ließe. Wenn auch die Darstellung der Verbindung gelang, so blieb doch diese letzte Aussicht infolge seiner vollkommenen Unlöslichkeit unerfüllt.

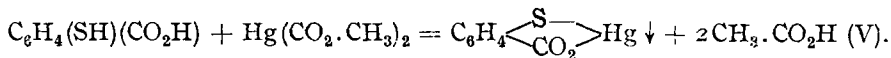
Von den Quecksilberverbindungen der Thiosalicylsäure ist die in Beilsteins Handbuch<sup>5)</sup> erwähnte  $C_6H_4(SHgCl)(CO_2H)$  bisher als einzige beschrieben worden. Die ersten Versuche mit Quecksilberoxyd und Quecksilberacetat führten zu schlecht definierten oder nicht einheitlichen Produkten. Deshalb wurden zunächst mit einer Reihe von Mercurisalzen Fällungen vorgenommen und durch genaue Bestimmung der bei der Reaktion frei gewordenen Säure und des nicht verbrauchten Quecksilbers Anhaltspunkte über den Reaktionsverlauf gesucht. Wie aus diesen Versuchen hervorging, wirken Quecksilberchlorid, -cyanid und -acetat nur in einer Richtung und praktisch vollständig nach folgenden Reaktionsschemen ein:



Die Zusammensetzung der Chlorquecksilber-thiosalicylsäure wurde durch Analyse bestätigt.

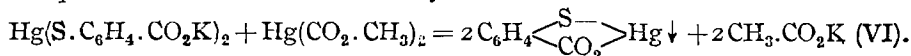


Diese Reaktion hat in der Umsetzung von Methyl- und Äthylmercaptan<sup>6)</sup> mit Quecksilbercyanid ihre völlige Analogie. Die Quecksilber-bisthiosalicylsäure wurde als solche sowie als Kalium-, Ammonium- und Kupfersalz näher charakterisiert.



Der so gefällte Körper, der als Oxyquecksilber-thiosalicylsäure-anhydrid bezeichnet werden soll, wurde hier zwar amorph, aber von der erwarteten Zusammensetzung erhalten.

Während das Kaliumsalz der Quecksilber-bisthiosalicylsäure gegenüber Quecksilbercyanid ohne sichtliche Einwirkung bleibt, führt es mit Quecksilberacetat, der Untersuchung des Reaktionsverlaufes zufolge, zu dem gleichen Endprodukt wie die freie Thiosalicylsäure:



Im Gegensatz zu diesen Salzen löst sich Quecksilberoxyd in einer alkohol- oder wäßrig-alkalischen Lösung von Thiosalicylsäure zu einem Gemisch. Es entsteht Quecksilber-bisthiosalicylsäure und Oxyquecksilber-thiosalicylsäure-anhydrid.

Die hier behandelten Körper enthalten das Quecksilber am Schwefel und nicht an einem Kohlenstoff des Kerns gebunden, wie aus der Jod-Zer-

<sup>5)</sup> Aulich, Dissertat., Genf 1893, Beilstein, 3. Aufl., II. Ergbd., S. 900.

<sup>6)</sup> P. Klason, B. 20, 3410 [1887]; J. pr. [2] 15, 205 [1877].

setzung des Oxythiosalicylsäure-anhydrids, das mit den übrigen fraglichen Verbindungen in genetischer Beziehung steht, folgt. Es entsteht Dithiosalicylsäure, während andernfalls ein Jod-Substitutionsprodukt zu erwarten gewesen wäre. Doch bleibt es unentschieden, ob dem Anhydrid wirklich die Formel I oder nicht vielleicht die Formel II eines Quecksilbersalzes der Quecksilber-bithiosalicylsäure zukommt, für das seine Bildung aus dem Kaliumsalz dieser Säure nach Gleichung VI sprechen würde. In Lauge ist es zwar löslich, manche Probe zeigt dabei aber eine vorübergehende Gelbfärbung, die als Quecksilberoxyd-Bildung gedeutet werden kann, sich aber merkwürdigerweise dann auch der Flüssigkeit mitteilt. In der so erhaltenen Lösung läßt sich das überschüssige Alkali mit Phenol-phthalein zurücktitrieren, was bei der Quecksilber-bithiosalicylsäure infolge vorzeitigen Ausfallens der freien Säure nicht möglich ist. Als chemisches Individuum wurde der Körper schließlich durch Darstellung in einheitlichen Krystallen charakterisiert, die sich in Lauge unter schwacher Gelbfärbung lösten.

Das Anhydrid wird von Natriumchlorid- (und auch Natriumacetat-) Lösung aufgenommen und scheidet sich daraus beim Erkalten zum Teil unverändert ab; der Rest wird durch Essigsäure als Chlorquecksilber-thiosalicylsäure gefällt. In die gleiche Verbindung wandelt sich das Anhydrid um, wenn es sofort nach seiner Fällung (nach VI) mit Salzsäure versetzt wird. Auch das Oxyquecksilber-benzoessäure-anhydrid  $C_6H_4 \begin{matrix} \leftarrow CO_2 \\ \cdot \\ Hg \end{matrix}$  von L. Pesci<sup>7)</sup> löst sich in Lauge und Kochsalz-Lösung und kann aus dieser als Chlorquecksilber-benzoessäure gefällt werden. Nur sind bei ihr Salze der Oxy- und Chlorquecksilber-benzoessäure, die man hier auch in der Lösung annehmen muß, isolierbar.

Gegenüber diesen Umsetzungen, die im großen und ganzen für die Formulierung als Anhydrid nach I sprechen würden, kann aus der Cyankalium-Lösung des Körpers Quecksilber-bithiosalicylsäure in Freiheit gesetzt werden<sup>8)</sup>. Auch diese Reaktion teilt die Substanz mit einer Unzahl organischer Quecksilbersalze, ohne daß man deswegen von der einfachen Formulierung  $R.Hg.X$  abgegangen wäre.

Daß zwischen organischen und sonstigen Resten, die an Quecksilber gebunden sind, kein grundsätzlicher Unterschied besteht, haben Steinkopf und Mitarbeiter<sup>9)</sup> an einem umfassenden Versuchsmaterial wahrscheinlich gemacht. Doch lassen sich nach diesen Autoren trotz formaler Analogie die rein organischen und die mercaptidischen Verbindungen nicht ohne weiteres vergleichen. So zeigen die komplexen Mercaptide in ihrer Zersetzlichkeit durch Ammoniak ein abweichendes Verhalten, das an der Chlorquecksilber-thiosalicylsäure näher untersucht wurde<sup>10)</sup>. Es entsteht neben dem Ammoniumsalz das Quecksilber-aminsalz der Quecksilber-bithiosalicylsäure:  $Hg(S.C_6H_4.CO_2HgNH_2)_2 + 2H_2O$ .

Um der Zwitternatur der hier behandelten Körper gerecht zu werden, könnte man ihnen vielleicht in Anlehnung an die mercurierte Benzoessäure

7) R. A. L. [5] 9, I 255 [1900], 10, I 362 [1901]; G. 32, II 277 [1902].

8) Ähnlich reagiert das Äthylmercapto-quecksilberacetat: G. Sachs, I. c., S. 274.

9) I. c.; s. auch G. Sachs, Österr. Ch. Z. 1924, Nr. 8.

10) Verbindungen des Äthylmercaptans: G. Mc. B. Smith und W. L. Semon, I. c., S. 1336; G. Sachs, Z. a. Ch. 13, 285 [1924].

die anhydrid-artige Struktur I zuschreiben, müßte aber gleichzeitig annehmen, daß zwischen den Quecksilber- und Schwefel-Atomen verschiedener Molekel Valenzkräfte auftreten. Dadurch würde auch das Skelett der Quecksilber-bisthiosalicylsäure vorgebildet, und beim Übergang aus dem festen Zustand in wäßrige Lösung bzw. in eine wasser-lösliche Form könnte, je nachdem welche Bindung bestehen bleibt, die Reaktionsfähigkeit in dem einen oder andern Sinne sich einstellen.

Dehnt man diese Betrachtung auf das Äthylmercapto-quecksilberacetat aus, so würde seine Assoziation in wäßriger Lösung verständlich, wobei es nicht ausgeschlossen ist, daß die Molekel, insoweit sie in dimerem Zustande vorhanden sind, die von Smith und Semon vorgeschlagene Formel annehmen<sup>11)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

Molekulargewichts-Bestimmungen am Äthylmercapto-quecksilberacetat.

g $C_2H_5 \cdot S \cdot Hg \cdot CO_2CH_3$ in 19.866 g $H_2O$	$\Delta t$	Mol.-Gew. <sup>12)</sup>
0.2651	0.057	435.4
0.5271	0.093	530.6
0.6742	0.119	530.4
1.2028	0.180	625.6
1.7655	0.246	671.9
2.0531	0.281	684.1
3.1552	0.418	706.7
4.1197	0.510	756.3

Zum Vergleich seien die von Smith und Semon gefundenen Werte, auf das gleiche Volumen Wasser bezogen, angeführt.

0.5560	0.094	554
0.8052	0.134	564
0.8052	0.141	576

Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, wächst die Molekulargröße innerhalb nicht zu großer molarer Konzentrationen bereits über den Wert von 641.5, der sich für die dimere Form berechnet, hinaus. Es müssen daher, wenigstens in konzentrierteren Lösungen, größere Molekel vorhanden sein, als dem doppelten Molekulargewicht entsprechen würde<sup>13)</sup>.

<sup>11)</sup> Nach Versuchen von H. Lecher beim Phenylmercapto-quecksilberchlorid, B. 53, 568 [1920], scheinen bei nicht-wäßrigen Lösungen etwas andere Verhältnisse vorzuliegen.

<sup>12)</sup> Die Gültigkeit der Gesetze für verdünnte Lösungen ist in dem ganzen Meßbereich vorausgesetzt.

<sup>13)</sup> Auch für verdünntere Lösungen läßt sich aus den Messungen der amerikanischen Autoren wahrscheinlich machen, daß bereits hier höhere Polymerisate vorliegen. Sie finden nämlich in einer Lösung von 641.5 g in 16 l, also von etwa 1 g in 25 cm eine molekulare Leitfähigkeit von 27.9  $\frac{1}{\Omega}$ . Eine gleich starke Lösung lieferte nach diesen Autoren in bester Übereinstimmung mit den eigenen Versuchen einen Durchschnittswert für das Molekulargewicht von 570. Daß dieser Wert gegen den geforderten von 641.5 stark zurückbleibt, führen sie auf Ionisation der Verbindung zurück, die demnach, binäre Dissoziation vorausgesetzt, 13 % betragen würde. Stellt man die Beweglichkeit

## Vorversuche.

Gewogene Mengen der Thiosalicylsäure wurden möglichst rasch in Wasser und etwas Alkohol gelöst und durch Zusatz von Mercurichlorid, -cyanid und -acetat gefällt. Ebenso wurde das Kaliumsalz der Quecksilber-bithiosalicylsäure mit Quecksilberacetat umgesetzt. Die Menge der ausgeschiedenen Niederschläge entsprach der Theorie. In den Filtraten wurde das überschüssige Quecksilber als Sulfid, bei den Versuchen mit dem Chlorid und Acetat auch die gebildete Säure durch Titration mit Phenol-phthalein bestimmt und in Übereinstimmung mit den Gleichungen III—VI gefunden.

Quecksilberoxyd löst sich in einer siedenden alkalischen Lösung von Thiosalicylsäure zu nicht ganz einem Mol, also in keinem stöchiometrischen Verhältnis. Der aus dieser Lösung mit Essigsäure oder Kohlensäure fällbare Niederschlag kann daher nicht einheitlich sein. In Berührung mit einer alkohol. Lösung von Thiosalicylsäure verwandelt sich das Oxyd in einen weißen Körper, dessen Zusammensetzung beim Arbeiten in der Kälte der Quecksilber-bithiosalicylsäure, beim Arbeiten in der Hitze dem Oxyquecksilber-thiosalicylsäure-anhydrid nahekommt.

## Quecksilber-bithiosalicylsäure.

Die Quecksilber-bithiosalicylsäure wurde aus Quecksilbercyanid und Thiosalicylsäure sowohl in wäßriger als in alkohol. Lösung dargestellt. Sie krystallisiert nadelförmig, besitzt den Schmp. 256° und ist in Wasser und den gebräuchlichen organischen Solvenzien praktisch unlöslich, in Alkohol schwer löslich. Sie wurde bei ihrer Bildung bereits analysenrein erhalten.

0.2059 g Subst.: 0.1938 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1999 g Subst.: 0.1814 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Hg. Ber. S 12.66. Gef. S 12.93, 12.47.

Das Kaliumsalz wurde durch Lösen der Säure in halogen-freier Lauge und Fällen mit Alkohol gewonnen; nadelförmige Krystalle.

0.2575 g Subst.: 0.0773 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.2172 g Subst.: 0.0648 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>HgK<sub>2</sub>. Ber. K 13.41. Gef. K 13.47, 13.39.

Das Ammoniumsalz hinterbleibt beim Eindunsten der Lösung in konzentriertem Ammoniak; Nadeln.

0.4485 g Subst.: 3.26 ccm  $n/2$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.4433 g Subst.: 3.08 ccm  $n/2$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Hg, 2NH<sub>3</sub>. Ber. NH<sub>3</sub> 6.30. Gef. NH<sub>3</sub> 6.19, 5.92.

Das Kupfersalz wird aus einer wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes mit Kupferacetat als amorpher, gelber Niederschlag gefällt. Es färbt sich mit Lauge blaugrün.

0.2688 g Subst.: 0.2078 g BaSO<sub>4</sub>, 0.0403 g Cu<sub>2</sub>S.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>HgCu. Ber. S 11.29, Cu 11.18. Gef. S 10.62, Cu 11.97.

## Oxyquecksilber-thiosalicylsäure-anhydrid.

Nach den oben beschriebenen Methoden, aus Thiosalicylsäure oder aus dem Kaliumsalz der Quecksilber-bithiosalicylsäure und Quecksilberacetat,

des Essigsäure-Ions mit 40.7 in Rechnung, so würde dem Kation eine Äquivalent-Beweglichkeit von 170 zukommen, die die Beweglichkeit anderer Ionen gleicher Größe um ein Vielfaches übersteigen würde und selbst bei Berücksichtigung der Ungenauigkeit der auf diese Weise ermittelten Molekulargröße mit der Forderung der Theorie unverträglich wäre. Auch die Möglichkeit, daß das Acetat hydrolysiert sei und infolgedessen ein zu niederes Molekulargewicht vortäusche, würde bei der geringen Leitfähigkeit der freien Essigsäure keine Erklärung für das hohe Leitvermögen der Lösung geben. Nimmt man jedoch höhere Polymerisation und infolgedessen stärkere Dissoziation der Lösung an, so ergibt sich auch für die Beweglichkeit des Kations ein durchaus möglicher Wert.

wird das Anhydrid immer als amorpher, licht-empfindlicher Niederschlag gewonnen, der erst nach monatelangem Stehen im Schwefelsäure-Vakuum Gewichtskonstanz erreichte. Der Schwefel-Gehalt eines nach Gleichung V dargestellten Körpers betrug 9.04 statt 9.09%. In gleicher Form erhält man die Substanz aus freier Quecksilber-bisthiosalicylsäure und Quecksilberacetat in alkohol. Lösung, während diese Agenzien in wäßriger Lösung, wohl infolge der Unlöslichkeit jener Säure, ohne Einwirkung aufeinander bleiben.

0.2653 g Sbst.: 0.2330 g CO<sub>2</sub>, 0.0296 g H<sub>2</sub>O, 0.1498 g Hg. — 0.2308 g Sbst.: 0.1514 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2820 g Sbst.: 0.1838 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>SHg. Ber. C 23.82, H 1.14, S 9.09, Hg 56.88.  
Gef. „ 23.96, „ 1.25, „ 9.01, 8.95, „ 56.46.

Der Körper wurde in gestellter Lauge gelöst und mit Säure und Phenol-phthalein titriert:

0.2531 g Sbst.: 6.93 ccm *n*<sub>10</sub>-KOH. — Ber. Äqu.-Gew. 352.7. Gef. Äqu.-Gew. 365.2.

Wurde der amorphe Niederschlag unter der alkoholischen Mutterlauge längere Zeit stehen gelassen, so krystallisierte er bisweilen, doch waren die Kryställchen immer mit kleinen Quecksilbertropfen untermischt.

Das Rohprodukt wurde zur Prüfung auf eine eventuell stattgehabte Kern-Mercurierung mit Jod-Jodkalium-Lösung versetzt, bis die Rotfärbung in der Hitze bestehen blieb, und der Bodenkörper dann auf das Vorhandensein jodhaltiger Verbindungen geprüft, doch erwies sich dieser nach Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt und Analysenwerten als Dithiosalicylsäure.

5.440 mg Sbst.: 10.85 mg CO<sub>2</sub>, 1.60 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 54.86, H 3.29. Gef. C 54.40, H 3.29.

Der Versuch in alkoholischer Lösung führte zu dem gleichen Resultat.

Ein anderer Teil wurde in wäßrigem Cyankalium gelöst und mit Essigsäure versetzt. Der erhaltene Niederschlag war nach Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt Quecksilber-bisthiosalicylsäure.

Schließlich wurde folgende Methode zur Reindarstellung des krystallisierten Anhydrids ausgearbeitet: Zu einer Lösung von Thiosalicylsäure in Alkohol, die bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt war, wird die 1½-molare Menge Quecksilberacetat, in Wasser gelöst, langsam zugesetzt. Der entstandene Niederschlag wird zur Beseitigung mitausgefallener Quecksilber-bisthiosalicylsäure und anderer Verunreinigungen mit Alkohol ausgekocht, dann mit einem Gemisch von Ammoniak und Ammoniumcarbonat so lange behandelt, bis der bisweilen nachträglich ausfallende Niederschlag (siehe unten) wieder vollkommen in Lösung gegangen ist, filtriert und in der Hitze mit Essigsäure bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Erkalten fällt dann das Anhydrid in schwach gelblichen, mikroskopischen, gerade abgestutzten Stäbchen aus. Die Ausbeute beträgt 50% der Theorie. In diesem Zustand zeigt der Körper nicht mehr das hartnäckige Zurückhalten von Feuchtigkeit.

0.2143 g Sbst.: 0.1868 g CO<sub>2</sub>, 0.0225 g H<sub>2</sub>O, 0.1210 g Hg.

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>SHg. Ber. C 23.82, H 1.14, Hg 56.88. Gef. C 23.78, H 1.17, Hg 56.46.

1 g dieser Krystalle wurde mit einer starken Lösung von Natriumchlorid gekocht, bis sich die Hauptmenge gelöst hatte. Beim Erkalten krystallisierten 0.4 g Oxyquecksilber-thiosalicylsäure-anhydrid aus.

0.1746 g Sbst.: 0.1148 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>SHg. Ber. S 9.09. Gef. S 9.03.

Das Filtrat gab mit Essigsäure einen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als unreine Chlorquecksilber-thiosalicylsäure erkannt wurde. Ausbeute 0.2 g.

0.1975 g Sbst.: 0.0724 g AgCl, 0.0972 g Hg.

$C_7H_5O_2ClSHg$ . Ber Cl 9.11, Hg 51.54. Gef. Cl 9.07, Hg 49.22.

#### Chlorquecksilber-thiosalicylsäure und Ammoniak.

Sowohl Oxyquecksilber-thiosalicylsäure-anhydrid als Chlorquecksilber-thiosalicylsäure löst sich in Ammoniak und setzt bald aufs neue einen Niederschlag ab. Die Verhältnisse wurden bei der Chlorquecksilber-thiosalicylsäure genauer untersucht. 1 g davon wurde in konz. Ammoniak gelöst und rasch von einer Trübung abfiltriert. Aus dem Filtrat schied sich bald ein sandiger Niederschlag ab, von dem beim Eindampfen der Mutterlauge im Vakuum noch ein Rest, im ganzen eine Menge von 0.6 g gewonnen wurde. Der Körper erschien unter dem Mikroskop in Form undeutlich sechseckiger Blättchen, zersetzte sich bei 206° und war nicht wasserlöslich.

5.298 mg Sbst.: 0.156 ccm N (26°, 746 mm). — 6.685 mg Sbst.: 0.195 ccm N (17°, 749 mm). — 13.376 mg Sbst.: 0.387 ccm N (17°, 748 mm). — 0.1338 g Sbst.: 0.0644 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1909 g Sbst.: 0.1372 g HgS. — 0.1698 g Sbst.: 0.1224 g HgS.

$C_{14}H_{16}O_4N_2S_2Hg_8$ . Ber. N 2.88,

S 6.58, Hg 61.78.

Gef. „ 3.24, 3.31, 3.35, „ 6.61, „ 61.96, 62.15.

Aus dem Filtrat wurden mit Essigsäure 0.3 g reine Quecksilber-bithiosalicylsäure gefällt.

Die für diese Versuche verwendete Thiosalicylsäure war durch Reduktion von Dithiosalicylsäure hergestellt worden, die uns von der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel in entgegenkommendster Weise überlassen worden waren. Wir sprechen auch an dieser Stelle der Gesellschaft unseren besten Dank aus.

### 276. Fr. Hein und K. Wagler: Eine neue Methode zur Darstellung symmetrischer Organoquecksilberverbindungen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 26. Mai 1925.)

#### Allgemeines.

Veranlaßt wurde die vorliegende Untersuchung durch Beobachtungen anlässlich einiger Versuche, deren Ziel die Darstellung von Organokupferverbindungen war<sup>1)</sup>. Nach der Verdrängungsreihe der Metalle in ihren organischen Verbindungen, die zufolge Hilpert und Grüttner<sup>2)</sup> im wesentlichen sich mit der Spannungsreihe deckt, mußte es prinzipiell möglich sein, Organokupferverbindungen durch Umsetzung von Quecksilber-alkylen mit metallischem Kupfer zu erhalten. Die Versuche älterer Autoren hatten nun gezeigt, daß eine Reaktion erst bei solchen Temperaturen erfolgte, die bereits eine völlige Zersetzung der zweifellos vorübergehend entstehenden Organokupferderivate herbeiführten<sup>3)</sup>. Der eine von uns erachtete es nun für mög-

<sup>1)</sup> Zu Beginn dieser Arbeit waren die Mitteilungen von R. Reich, C. 1923, III 1010, über Kupferphenyl (?) noch nicht bekannt.

<sup>2)</sup> B. 46, 1675 [1913].

<sup>3)</sup> Dreher und Otto, A. 154, 129 [1870]; Frankland und Duppa, A. 130, 125 [1864].