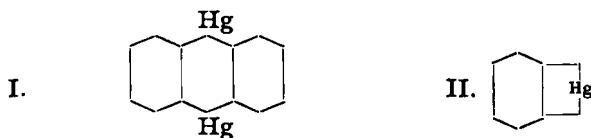


346. L. Vecchiotti: Über die Bildung eines von Quecksilberatomen geschlossenen, heterocyclischen Ringes.

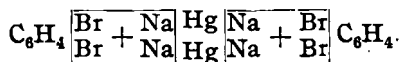
[Aus d. Institut f. Allgem. Chemie d. Universität Bologna.]
(Eingegangen am 17. Juli 1930.)

Im Gang der Versuche, die ich in bezug auf aromatische, Quecksilber enthaltende Verbindungen¹⁾ schon seit langem ausführe, konnte ich eine Verbindung erhalten, welche ein besonderes Interesse aufzeigt; denn es ist das erste Beispiel eines von Quecksilberatomen geschlossenen, heterocyclischen Ringes (I).



9.10-Dimercura-anthracen-dihydrid-9.10

Diese Verbindung bildet sich durch Wirkung von Natrium-amalgam auf *o*-Dibrom-benzol nach dem Schema:



Zu diesem Zwecke habe ich *o*-Dibrom-benzol in petrolischer Lösung mit 2-proz. Natrium-amalgam in Anwesenheit von wenig Essigester ungefähr 5 Stdn. bei 120° gehalten. Ich erhielt so nach dem Abfiltrieren der Flüssigkeit, in der nichts gelöst war, eine breiige Masse, bestehend aus metallischem Quecksilber, Natriumbromid und einer grauen Substanz. Diese wurde auf mechanischem Wege vom Quecksilber getrennt, dann durch wiederholtes Waschen mit heißem Wasser das Natriumbromid herausgelöst und schließlich durch Krystallisation aus siedendem Cumol gereinigt.

Ich erhielt ein krystallinisches Pulver, aus mikroskopischen Prismen bestehend, die auch bei 300° nicht schmelzen und durch Erwärmung ein wenig dunkel werden. Die Analyse ergibt die der Formel C_6H_4Hg entsprechenden Zahlen. Die Quecksilber-Bestimmung wurde durch Behandlung mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade, nochmalige Verdünnung der klaren Flüssigkeit und Behandlung mit H_2S ausgeführt. Dieser Formel kann man entweder die Struktur I oder II zuschreiben.

0.1162 g Subst.: 0.1140 g CO_2 , 0.0164 g H_2O . — 0.2000 g Subst.: 0.1678 g HgS.
 C_6H_4Hg . Ber. C 26.08, H 1.45, Hg 72.46. Gef. C 26.76, H 1.58, Hg 72.32.

Um zwischen beiden Formeln entscheiden zu können, habe ich die durch Behandlung mit siedender Eisessigsäure erhaltenen Zersetzungsprodukte der Verbindung untersucht. Es wurden so Benzol, das durch die bekannten Reaktionen identifiziert wurde, und ein zweites Produkt erhalten. Dieses krystallisiert in Prismen, die auch bei 300° nicht schmelzen, und die Analyse entspricht

der Formel des Bis-acetoxymercuri-benzols $C_6H_4 \begin{array}{l} \swarrow Hg.O.OC.CH_3 \\ \searrow Hg.O.OC.CH_3 \end{array}$

0.2034 g Subst.: 0.1588 g HgS. — $C_{10}H_{10}O_4Hg_2$. Ber. Hg 67.34. Gef. Hg 67.29.

¹⁾ L. Vecchiotti, Gazz. chim. Ital. 55, 376—377 [1925], 58, 715 [1928].

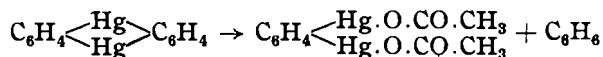
Da das so gewonnene Bis-acetoxymercuri-benzol noch nicht bekannt war, konnte ich durch Überführung in das schon bekannte *o*-Dijod-benzol feststellen, daß die Verbindung dem ortho-substituierten Derivat entspricht.

Zu diesem Zwecke wurde sie mit Wasser in einer Kapsel geschüttelt und dann die berechnete Menge von in wäßriger Kaliumjodid-Lösung gelöstem Jod zugesetzt. Es wurde so ein dunkler, öligler Brei erhalten, der, im Wasserdampfstrom destilliert und dann durch Äther extrahiert, einen halb-festen Rückstand hinterließ, der, aus Alkohol krystallisiert und durch Eis gekühlt, bei 270° schmelzende Nadeln lieferte.

Bei der Analyse habe ich Werte erhalten, die dem schon von Körner und Wander²⁾ hergestellten 1.2-Dijod-benzol entsprechen.

0.2128 g Sbst.: 0.3022 g AgJ. — C₆H₄J₂. Ber. J 76.96. Gef. J 76.76.

Die Zersetzung der Quecksilber-Verbindung durch die Einwirkung der Essigsäure erfolgt somit nach dem Schema



und bestätigt so die von mir vorgeschlagene Formel.

347. M. Krajčinović: Über die Produkte der Einwirkung von Chlor-sulfonsäure auf Butyrylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur.

[Aus d. Laborat. für Organ. Chem. d. Techn. Fakultät d. Universität Zagreb, Jugoslav.]
(Eingegangen am 7. August 1930.)

Die Untersuchung der Einwirkungsprodukte von Chlor-sulfonsäure auf homologe aliphatische Säurechloride verfolgend, habe ich im Anschluß an frühere Arbeiten, welche die Identifizierung der Reaktionsprodukte der Einwirkung von Chlor-sulfonsäure auf Acetylchlorid¹⁾ und Propionylchlorid²⁾ behandelten, die Identifizierung derjenigen Produkte vorgenommen, die bei der Einwirkung von Chlor-sulfonsäure auf Butyrylchlorid entstehen.

Untersucht wurden die Produkte, welche bei gewöhnlicher Temperatur entstehen bei Variation der Verhältnismengen der beiden Reaktions-Komponenten. Die Reaktion verläuft allmählich, recht langsam und unter ständiger Entwicklung von HCl und CO.

Bei der Untersuchung der Reaktionsprodukte wurden dieselben Arbeitsmethoden benützt wie bei der Identifizierung der Einwirkungsprodukte der niederen Homologen (Acetylchlorid und Propionylchlorid) und das Reaktionsgemisch von Chlor-sulfonsäure und Butyrylchlorid so verarbeitet, daß das entsprechende Kondensationsprodukt und die möglicherweise entstehenden Sulfonsäuren isoliert werden konnten.

Aus dem Reaktionsgemisch von Chlor-sulfonsäure und Butyrylchlorid konnte nach der Zersetzung mit Wasser keine α -Sulfo-buttersäure isoliert werden, entsprechend der α -Sulfo-propionsäure und Sulfo-essigsäure bei der Reaktion von Chlor-sulfonsäure mit Propionyl- und Acetylchlorid. Durch

¹⁾ Gazz. chim. Ital. 17, 491 [1887].

¹⁾ M. Krajčinović, B. 59, 2117 [1926].

²⁾ M. Krajčinović, B. 62, 579 [1929].