

105. Otto Dimroth: Ueber die Einwirkung von Quecksilberoxydsalzen auf aromatische Verbindungen.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 11. März.)

Vor Kurzem theilte ich mit¹⁾, dass Mercuriacetat auf aromatische Verbindungen derart einwirkt, dass Wasserstoff des Benzolkerns durch den einwerthigen Rest, $\cdot\text{Hg}\cdot\text{O}\cdot\text{COCH}_3$, ersetzt wird. Diese Versuche habe ich nun etwas erweitert. Dabei zeigte sich, dass auch andere Salze des Quecksilbers mehr oder weniger vollständig in analogem Sinne reagiren, und zwar entspricht der Grad der Umsetzung annähernd der Spaltung, welche die betreffenden Salze durch Wasser erleiden, sodass eine gewisse Analogie vorhanden ist zwischen der hydrolytischen Spaltung der Quecksilberoxydsalze:



und ihrer Reaction mit aromatischen Verbindungen:



Glatt reagirt in den bis jetzt untersuchten Reactionen Mercuriacetat, -Sulfat und -Nitrat; also diejenigen Salze, welche durch Wasser so weitgehend zersetzt werden, dass sie ohne überschüssige Säure nicht in Lösung zu bringen sind. Quecksilberchlorid, welches durch Wasser in geringem Maasse hydrolysiert wird, da es sich darin zwar klar, jedoch mit saurer Reaction auflöst, reagirt dementsprechend nur sehr schlecht mit Benzol und seinen Derivaten. Ganz unfähig zu dieser Umsetzung ist das neutral in Wasser lösliche Quecksilbercyanid. Eine Mischung von Quecksilberchlorid und Natriumacetat reagirt bedeutend weitgehender, als Quecksilberchlorid allein, doch nicht quantitativ wie Mercuriacetatlösung.

Deshalb ist es Volhard, der zuerst und zwar beim Thiophen²⁾, die Fähigkeit des Quecksilbers entdeckt hat, an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff direct ersetzen zu können, nicht möglich gewesen, das im Handelsbenzol enthaltene Thiophen mit Hilfe der Quecksilberverbindung vollständig abzuscheiden.

Er behandelte Thiophen mit Quecksilberchlorid und Natriumacetat und erhielt so zwei Quecksilbersubstitutionsproducte: $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}\cdot\text{HgCl}$ und $\text{C}_4\text{H}_2\text{S}(\text{HgCl})_2$ und bemerkte, dass auch Quecksilberchlorid allein sich in geringem Maasse umsetze, dass aber auch bei Zusatz von Natriumacetat die Reaction nicht zu Ende verlaufe und es nicht möglich sei, Theeröle vollständig von ihrem Thiophengehalte zu befreien.

Dies gelingt sehr gut mit Quecksilberacetat-, Sulfat- oder Nitratlösung.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2154.

²⁾ Ann. d. Chem. 267, 172.

Thiophenquecksilberoxyacetat.

Ein kg Handelsbenzol wird mit einer Lösung von 40 g Quecksilberoxyd in 300 ccm Wasser und 40 ccm Eisessig unter Turbinenrührung am Rückflusskühler¹⁾ gekocht.

Es beginnt sogleich sich ein weisses, fein krystallinisches Pulver, abzuschneiden und nach etwa 1/2 Stunde ist die Thiophenreaction im Benzol verschwunden. Der Niederschlag (32 g, entsprechend 4.8 g Thiophen) besteht aus Thiophendiquecksilberoxyacetat.



0.4083 g Sbst.: 0.1981 g CO₂, 0.0421 g H₂O, 0.2916 g Hg²⁾.

C₆H₆SO₃Hg₂. Ber. C 12.90, H 1.07, Hg 71.68.

Gef. » 13.22, » 1.14, » 71.41.

Es löst sich in keinem anderen Lösungsmittel als Eisessig, und krystallisirt daraus bei mehrtägigem Stehen in haarfeinen Nadeln, die wohl das neutrale Acetat darstellen, das aber sehr leicht Essigsäure zu verlieren scheint, sodass bei der Analyse Zahlen erhalten wurden, die zwischen dem Oxyacetat und dem Diacetat liegen.

Zersetzt sich bei etwa 270°, ohne zu schmelzen, giebt mit Schwefelsäure und Isatin bei schwachem Erwärmen intensive Indopheninreaction und wird durch Destillation mit mässig starker Salzsäure glatt in Thiophen und Quecksilberchlorid gespalten.

Wird das vom Thiophen befreite Benzol bis auf einen geringen Rest abdestillirt, so krystallisiren aus diesem sehr kleine Mengen — 0.2 g — hübsche Blättchen vom Schmp. 149–150°, Phenylquecksilberacetat, aus. Benzol wird also bei Wasserbadtemperatur von Quecksilberacetat nur sehr wenig angegriffen, was durch einen besonderen Versuch mit thiophenfreiem Benzol bestätigt wurde.

¹⁾ Als solchen kann man zweckmässig ein wasserdurchströmtes, enges Glasrohr benutzen, welches viermal in der Weise gebogen ist, dass es in den Kolbenhals eingehängt werden kann und zwischen den Windungen soviel Platz übrig lässt, um das Rührwerk einzuführen. Dieser einfache, von Farnsteiner, Chem.-Zeitg. 1892, 1030, beschriebene Kühler hält über Erwarten auch bei heftigem Kochen Dämpfe vollständig zurück.

²⁾ Die Analysen der nachfolgend beschriebenen Substanzen wurden mit einer kleinen Modification nach dem von Frankland und Duppa, Ann. d. Chem. 130, 107, angegebenen Verfahren ausgeführt. Das Verbrennungsrohr war am vorderen Ende zu einem U-Rohr umgebogen, welches während der Verbrennung durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt wurde und das Quecksilber nebst einem Theil des Wassers aufnahm. Nach der Verbrennung und Abnahme der Absorptionsgefässe für Wasser und Kohlensäure wurde es abgesprengt, zuerst für sich gewogen, dann durch Gewichtsverlust im Exsiccator das Wasser und schliesslich durch Erhitzen im Luftstrom das Quecksilber bestimmt. U-Rohr und Verbrennungsrohr können wieder zusammengeschmolzen und wiederholt benutzt werden.

1 Bei einem Parallelversuch, welcher mit der entsprechenden Menge Quecksilberchloridlösung und zwei Mol.-Gew. Natriumacetat angestellt wurde, waren nach 12 Stunden Kochens erst etwa 6 g Thiophenquecksilberchlorid abgeschieden, und das Benzol gab demgemäss noch sehr intensive Thiophenreaction.

2 Wird thiophenhaltiges Benzol mit Mercurisulfat- oder nitrat-Lösung, die möglichst wenig überschüssige Säure enthält, gekocht, so ist die Erscheinung dieselbe wie mit Quecksilberacetat, nur sind die ausfallenden Thiophenquecksilbersalze, — die ich nicht näher untersucht habe —, etwas gelblich gefärbt und die Zeitdauer, bis alles Thiophen gefällt ist, ist eine etwas grössere. Denigès¹⁾ hat die Reaction von Quecksilbersulfat mit Thiophen bereits beobachtet und zur quantitativen Bestimmung des Thiophens im Benzol vorgeschlagen. Er erhielt, je nachdem er in wässriger oder Aceton-Lösung operirte, zwei verschiedene Verbindungen, denen er die Formeln $(\text{HgSO}_4, \text{HgO})_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{S} + \text{H}_2\text{O}$, respective $\text{HgSO}_4(\text{HgO}) \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ zuschrieb, und die er als additionelle Verbindungen von Thiophen mit basischem Quecksilbersulfat auffasste.

Sie dürften wohl Quecksilbersubstitutionsproducte sein.

Benzol und Quecksilbersalze.

Neben Phenylquecksilberacetat²⁾, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Hg} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3$, bildet sich bei etwa 7-stündigem Erhitzen von thiophenfreiem Benzol mit Quecksilberacetat auf $110-120^\circ$ noch eine zweite, quecksilberreichere Verbindung, die durch ihre Unlöslichkeit in Benzol leicht von ersterem zu trennen und als Phenylendiquecksilberdiacetat, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Hg} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3)_2$, zu betrachten ist. Wegen mangelnder Krystallisationsfähigkeit wurde der Körper nicht ganz rein erhalten und ausserdem auch nicht sichergestellt, ob nicht ein Gemenge von Isomeren vorliegt. Zur Analyse gelangte eine Substanz, die aus heissem Eisessig sich beim Erkalten pulverförmig abgeschieden hatte und bei 230° unscharf schmolz.

0.2497 g Sbst.: 0.1723 g CO_2 , 0.0364 g H_2O , 0.1689 g Hg.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Hg}_2$. Ber. C 20.20, H 1.68, Hg 67.34.

Gef. » 18.83, » 1.60, » 67.64.

Auch bei Einwirkung von Quecksilber-Sulfat und Nitrat auf Benzol resultirt ein Gemenge aromatischer Quecksilberverbindungen, die jedoch nicht weiter untersucht wurden. Es wurde nur festgestellt, dass beim Erhitzen wässriger Lösungen dieser Salze mit überschüs-

¹⁾ Compt. rend. 120, 628, 781; Bull. soc. chim. 15, 1064.

²⁾ Diese Bezeichnungweise, welche der üblichen Nomenclatur der organischen Arsen-, Wismuth-, Antimon-Verbindungen etc. entspricht, erscheint zweckmässiger, als der jetzt gebräuchliche Name Quecksilberphenylacetat.

sigem Benzol auf 110–115° kein unverändertes Mercurisalz mehr vorhanden ist, während bei Parallelversuchen mit Quecksilberchloridlösung und mit Quecksilberchlorid und Natriumacetat ersteres nur in minimalen Spuren, letzteres in sehr geringem Grade reagirt hatte.

Quecksilberacetat und Toluol.

1 Theil Quecksilberacetat und 5 Theile Toluol wirken beim Kochen am Rückflusskühler rasch auf einander ein. Bis auf geringe Mengen geht Alles in Lösung; man lässt nun erkalten, wobei sich wenig einer schwer löslichen Verbindung abscheidet, versetzt das Filtrat mit Kochsalzlösung und treibt das überschüssige Toluol mit Wasserdampf ab. Als Rückstand bleibt eine etwas weiche Masse, die beim Erkalten fest wird. Durch fractionirte Krystallisation aus Benzol lässt sie sich — nicht ganz leicht — in zwei Verbindungen trennen. Die schwerer lösliche wird durch wiederholte Krystallisation aus Chloroform und Aceton in hübschen Blättchen vom Schmelzpunkt 230–231° erhalten und ist das schon bekannte *p*-Tolylquecksilberchlorid, für welches Otto¹⁾ den Schmelzpunkt 232–233° gefunden hat.

0.2925 g Sbst.: 0.2727 g CO₂, 0.0510 g H₂O, 0.1795 g Hg.

C₇H₇HgCl. Ber. C 25.72, H 2.14, Hg 61.24.

Gef. » 25.43, » 1.95, » 61.36.

Die Identität wurde durch Ueberführung in *p*-Bromtoluol vom Schmelzpunkt 28.5° sichergestellt.

In den Benzolmutterlaugen ist *o*-Tolylquecksilberchlorid enthalten, das jedoch nicht vollständig von seinem Isomeren befreit werden konnte. Durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt langsam von 110° auf 140–142°, während Michaelis und Genzken²⁾ 145–146° angeben.

0.2606 g Sbst.: 0.2438 g CO₂, 0.0347 g H₂O, 0.1596 g Hg.

C₇H₇HgCl. Ber. C 25.72, H 2.14, Hg 61.24.

Gef. » 25.51, » 2.07, » 61.24.

Das durch Einwirkung von Brom erhaltene Bromtoluol lieferte durch Oxydation mit Permanganat neben *o*-Brombenzoesäure vom Schmelzpunkt 150° noch Spuren von *p*-Brombenzoesäure.

Phenol und Quecksilbersalze.

Zur Charakterisirung der in der vorläufigen Mittheilung beschriebenen Oxyphenylquecksilbersalze und ihrer Bildungsweise möchte ich noch Folgendes hinzufügen: Wird Quecksilber-Nitrat-, Sulfat- oder Acetat-Lösung mit einer Auflösung von Phenol in Wasser versetzt, so fällt nach kurzem Stehen in der Kälte, oder auch nach Erwärmen, Natronlauge kein Quecksilberoxyd aus, sondern es entsteht

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 1, 185.

²⁾ Ann. d. Chem. 242, 180.

eine klare Lösung. Die Fällbarkeit von Quecksilberchloridlösung durch Natronlauge wird jedoch durch Zusatz von Phenol nicht aufgehoben; kocht man aber dann den entstehenden Niederschlag von Quecksilberoxyd mit der Phenolnatriumlösung, so tritt auch hier klare Lösung ein.

Diese Reaction beruht auf der Bildung von Oxyphenylquecksilbersalzen und zwar entsteht dabei stets gleichzeitig *o*- und *p*-Oxyphenylquecksilbersalz und Diquecksilberverbindung.

Zu Vergleichszwecken wurden je 1 Mol.-Gew. Mercuri-Sulfat, -Nitrat und -Acetat mit der zur klaren Lösung eben erforderlichen Menge freier Säure, andererseits 1 Mol.-Gew. Quecksilberchlorid und eine Mischung von 1 Mol.-Gew. Quecksilberchlorid mit 2 Mol.-Gew. Natriumacetat mit einem Ueberschuss von Phenol — 2 Mol.-Gew. —, in der 20-fachen Menge Wasser gelöst, in der Kälte stehen gelassen. Dann sind die ersterwähnten Salze nach kurzer Zeit, $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde, verbraucht, d. h. durch Natronlauge nicht mehr fällbar; aus der sauren Lösung beginnen allmählich die durchwegs nicht leicht löslichen Oxyphenylquecksilbersalze auszukristallisiren, und mit Kochsalzlösung entsteht ein dicker Niederschlag der Chloride. Von der Quecksilberchloridlösung dagegen hatten sich nach 4-tägigem Stehen erst etwa 2 pCt. umgesetzt¹⁾, von der Quecksilberchlorid-Natriumacetatlösung fast 40 pCt. Kochen beschleunigt die Reaction, macht sie jedoch nicht vollständig.

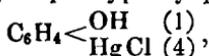
Von den Oxyphenylquecksilbersalzen wurden nur die Chloride näher untersucht, welche durch Eingiessen der alkaliischen Phenolquecksilberlösung in ein Gemisch von Kochsalzlösung und Essigsäure erhalten werden können.

Zur Trennung lässt man das pulverförmige Gemenge mit der etwa 10-fachen Menge Alkohol in der Kälte stehen, wodurch sämmtliches *o*-Oxyphenylquecksilberchlorid und sehr wenig *p*-Oxyphenylquecksilberchlorid in Lösung geht, fällt diese nach dem Abdestilliren des grössten Theiles des Alkohols mit Wasser und wiederholt die Operation, um die Trennung vollständig zu machen. Das so erhaltene *o*-Oxyphenylquecksilberchlorid: $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} & (1) \\ \text{HgCl} & (2) \end{matrix}$ schmilzt, wie schon angegeben, bei 152.5°.

Weniger leicht gelingt die Trennung von *p*-Oxyphenylquecksilberchlorid und Oxyphenylndiquecksilberdichlorid. Man kommt am besten

¹⁾ Der dabei entstehende Niederschlag ist nicht, wie Grützner, Arch. der Pharm. 236, 622, Centralbl. 1899, I, 203, kürzlich mittheilte, reines *p*-Oxyphenylquecksilberchlorid, das nach ihm bei 210° schmilzt, sondern ein Gemisch von *o*- und *p*-Oxyphenylquecksilberchlorid und — sehr wenig — Oxyphenylndiquecksilberdichlorid.

zum Ziel durch Behandeln mit Alkohol im Extractionsapparat, und krystallisirt das ausgezogene *p*-Oxyphenylquecksilberchlorid,



wiederholt aus Aceton, aus dem es in glänzenden Blättchen herauskommt. Den Schmelzpunkt des so gereinigten Präparates fand ich bei 224—225°, also etwas höher, als früher angegeben.

Der Extractionsrückstand ist Oxyphenylendiquecksilberdichlorid, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{HgCl})_2$, das auch aus dem früher beschriebenen Acetat durch Umsetzen mit Kochsalzlösung erhalten werden kann. Ein weisses, in allen Lösungsmitteln nahezu unlösliches Pulver, das sich bei etwa 258° zersetzt, ohne zu schmelzen.

0.2088 g Sbst.: 0.0949 g CO_2 , 0.0149 g H_2O .

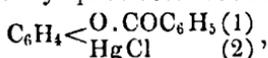
0.1285 g Sbst.: 0.0911 g Hg.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{OHg}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 12.73, H 0.73, Hg 71.05.

Gef. » 12.40, » 0.76, » 70.89.

Nach der Schotten-Baumann'schen Methode lassen sich die Oxyphenylquecksilberchloride leicht benzoyliren.

Benzoyl-*o*-Oxyphenylquecksilberchlorid,



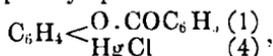
krystallisirt aus viel Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 204°.

0.1926 g Sbst.: 0.2513 g CO_2 , 0.0351 g H_2O , 0.0900 g Hg.

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3\text{HgCl}$. Ber. C 36.07, H 2.08, Hg 46.22.

Gef. » 35.56, » 2.02, » 46.72.

Benzoyl-*p*-Oxyphenylquecksilberchlorid,



wird durch Krystallisation aus Benzoësäureester in hübschen silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 275—276° erhalten.

0.2587 g Sbst.: 0.3405 g CO_2 , 0.0478 g H_2O , 0.1196 g Hg.

Gef. C 35.95, H 2.04, Hg 46.22.

Benzoyl-Oxyphenylendiquecksilberdichlorid,



ist ein weisses, in allen Lösungsmitteln unlösliches Pulver.

0.2175 g Sbst.: 0.1833 g CO_2 , 0.0247 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 23.39, H 1.19.

Gef. » 22.99, » 1.24.

Wie schon mitgetheilt, lässt sich die Existenz von Hydroxyl in den neuen Quecksilberderivaten des Phenols auch durch Methylierung beweisen. Die Identificirung der so erhaltenen Anisylquecksilberjodide mit schon bekannten Verbindungen ergab den Constitutionsbeweis für diese Körper.

Bei der Aethylierung des *o*-Oxyphenylquecksilberchlorids in alkalisch-alkoholischer Lösung entsteht neben *o*-Phenetylquecksilberjodid,

Lösung mit Kohlensäure ähnliche Körper, doch wurden dieselben noch nicht vollständig halogenfrei erhalten.

Ueber das Verhalten der Quecksilberoxydsalze zu anderen aromatischen Verbindungen möchte ich einstweilen erwähnen, dass von den mehrwerthigen Phenolen Brenzcatechin und Hydrochinon oxydirt werden, Resorcin und Phloroglucin aber Quecksilbersubstitutionsproducte geben. In letzterem Sinne reagiren unter anderem Phenoläther, Benzoësäure, Salicylsäure, Naphtalin und die Naphtole, Phenanthren und Anthracen. Dass sich Aminobenzole ähnlich verhalten, haben Pesci und seine Schüler¹⁾ dargethan.

106. Albert Hesse und Friedrich Müller:
Ueber ätherisches Jasminblüthenöl. II.

(Eingegangen am 16. März.)

In unserer ersten Mittheilung²⁾ haben wir die Behauptung Verléy's³⁾, dass das riechende Princip des ätherischen Jasminblüthenöls Phenylglykoldmethylenacetal sei, als falsch bewiesen. Nachweisbare Mengen dieses Körpers sind im Jasminblüthenöl nicht enthalten. Wir haben dagegen dargelegt, dass das ätherische Jasminblüthenöl wie die meisten anderen ätherischen Oele aus einer Reihe von Verbindungen zusammengesetzt ist, welche untereinander bezüglich ihrer Constitution in keinem erkennbaren Zusammenhang stehen. Aus unseren Versuchen ergab es sich schon, dass zur Isolirung und sicheren Charakterisirung auch nur der Hauptbestandtheile des ätherischen Jasminblüthenöles kleinere Mengen desselben nicht hinreichen, geschweige denn zur Ermittlung der geringen Mengen der wesentlichen, riechenden Principien genügen.

Die Aufklärung der complicirten Zusammensetzung solcher ätherischer Oele bietet insbesondere zwei Schwierigkeiten. Einerseits sind gewisse, für die Erzeugung des specifischen Geruchs des Oeles manchmal äusserst wichtige Bestandtheile in so geringen Mengen in den Oelen enthalten, dass sie sich der Auffindung entziehen, oder doch nur bei Anwendung sehr grosser Mengen des oft kostbaren Materials entdeckt werden können. Ein Beispiel dafür bietet unter Anderm auch das Rosenöl⁴⁾.

¹⁾ In einer Reihe von Arbeiten, die in Gazz. chim. 28, 436 u. Zeitschr. f. anorg. Chem. 15, 213 zusammengefasst sind. Vergl. auch Chemiker-Ztg. 1899, 58.

²⁾ Diese Berichte 32, 565.

³⁾ Compt. rend. 124, 783.

⁴⁾ Tiemann, diese Berichte 29, 924.