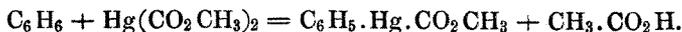


393. Otto Dimroth: Ueber die Mercurirung aromatischer Verbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 26. Mai 1902.)

Vor einiger Zeit habe ich in zwei kurzen Mittheilungen ¹⁾ über eine seltsame Reaction berichtet, welche zwischen aromatischen Verbindungen — es waren Benzol, Toluol und Phenol untersucht worden — und Salzen des zweiwerthigen Quecksilbers eintritt. Es zeigte sich, dass mit grosser Leichtigkeit Wasserstoff des Benzolkerns durch die Gruppe HgX (X = Säurerest) ersetzt wird und man so zu aromatischen Quecksilberverbindungen gelangt. Beispielsweise bildet sich aus Benzol und Mercuriacetat bei einer Temperatur von 110—120° Phenylquecksilberacetat nach der Gleichung:



Inzwischen ist diese neue Bildungsweise organischer Quecksilberderivate eingehender studirt worden ²⁾, und dabei hat sich herausgestellt, dass sie eine sehr allgemeine ist: Es können aromatische Verbindungen ebenso allgemein, wie sie nitrirbar, bromirbar, sulfurirbar etc. sind, auch »mercurirt« werden.

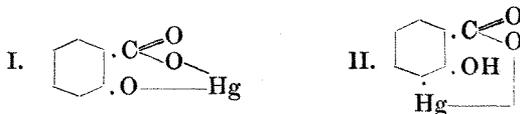
Ein bemerkenswerther Unterschied ist jedoch zwischen den erwähnten Substitutionsvorgängen und der Einführung des Quecksilberrestes zu Tage getreten. Bei der Nitrirung, Bromirung u. s. w. ist bekanntlich der Ort des Eintritts des neuen Substituenten bestimmt durch die Art der schon vorhandenen Substituenten; je nachdem diese gesättigter oder ungesättigter Natur sind, erfolgt die Substitution vorzugsweise entweder in *o*- und *p*-Stellung, oder aber in *m*-Stellung zu denselben. Im Gegensatz dazu wurde gefunden, dass Quecksilber stets in die *o*- oder *p*-Stellung tritt. Dass aus Toluol, Phenol, den Phenoläthern und aus Anilin *o*- und *p*-Quecksilbersubstitutionsproducte erhalten werden, entspricht der erwähnten Regel; bemerkenswerth und auffallend aber ist es, dass auch in Fällen, wo *m*-Substitution zu erwarten wäre, bei der Mercurirung des Nitrobenzols, der Benzoësäure, des Benzophenons, ausschliesslich Quecksilberverbindungen erhalten werden, in welchen Quecksilber die *o*-Stellung zur Nitro-, Carboxyl-Gruppe etc. einnimmt. Eine hinreichende Erklärung dieser Abweichung von der Substitutionsregel kann zur Zeit nicht gegeben werden.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2154 [1898]; 32, 758 [1899].

²⁾ Vergl. Dimroth, Habilitationsschrift, Tübingen 1900, und die Dissertationen der HHrn. R. Metzger und H. Ilzhofer, Tübingen 1901; ferner Dimroth, Pharmaceutische Zeitung 46, 352 [1901].

Die Ortsbestimmung der aromatischen Quecksilberverbindungen ist eine sehr einfache und sichere: Durch Einwirkung der Halogene wird das Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur herausgenommen und durch Halogen ersetzt; so entsteht z. B. aus dem durch Mercurirung von Nitrobenzol erhaltenen Nitrophenylquecksilberchlorid mit Brom in Bromkaliumlösung *o*-Bromnitrobenzol. Umlagerungen können bei diesem Vorgang mit Sicherheit als ausgeschlossen gelten.

Ueber die chemische Natur der aromatischen Quecksilberverbindungen ist nicht sehr viel principiell Neues zu sagen; es ist ja diese Körperklasse schon lange bekannt und recht eingehend studirt. Einzelne Gruppen, vor allem die Quecksilberderivate der Phenole, aber auch die des Nitrobenzols und der Benzoësäure, sind nach dem älteren Darstellungsverfahren der organischen Quecksilberverbindungen aus organischen Bromiden und Natriumamalgam nicht zu erhalten; es bedeutet also die neue Darstellungsmethode eine erhebliche Erweiterung der zugänglichen Glieder. Von den Quecksilberderivaten der aromatischen Amine ist zu bemerken, dass sie aus Anilinen und Mercurisalzen schon vor mehreren Jahren dargestellt wurden und eingehend beschrieben sind ¹⁾, dass aber die Constitution derselben bisher nicht richtig aufgefasst worden war ²⁾. Aehnliches gilt von einigen Quecksilberabkömmlingen von Phenolen und Phenolcarbonsäuren, welche zum Theil medicinisch wichtig sind. So erwies sich das Hydrargyrum salicylicum des deutschen Arzneibuches, das bisher als basisches Mercurisalz der Salicylsäure (Formel I) betrachtet wurde, als Quecksilberkohlenstoffverbindung von der Constitution II.



Auch von dem Hydrargyrum carbolicum wird gezeigt werden, dass es nicht der jetzt üblichen Formulirung entsprechend eine salzartige Verbindung aus Phenol und Quecksilberoxyd ist, sondern dass es vielmehr den metallorganischen Verbindungen beizuzählen ist ³⁾. Erwähnt sei hier noch, dass dies medicinisch ver-

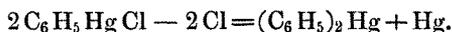
¹⁾ Pesci, Gazz. chim. Ital. 28, II, 436 [1898]; Zeitschr. für anorgan. Chem. 15, 208 [1897].

²⁾ Im speciellen Theil wird dies näher erörtert werden.

³⁾ Noch eine Reihe anderer Quecksilberpräparate, die bisher als salzartige Verbindungen angesehen wurden, gehören in diese Gruppe, wie das Hydrargyrum resorcinoaceticum, thymoloaceticum, β -naphtolicum, ferner das Hydrargyrol und Asterol. Die Speculationen, welche verschiedentlich über die Beziehungen der physiologischen Wirkung dieser Verbindungen zu ihrer Constitution angestellt worden sind (vergl. z. B. Fränkel, Arzneimittelsynthese, Berlin 1901, S. 461 ff.), sind demnach auf eine neue chemische Grundlage zu stellen.

wendete Präparat keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemenge dreier Stoffe ist.

Die Bindung des Quecksilbers mit dem Kohlenstoff ist im allgemeinen eine zu feste, als dass die — nun sehr bequem zugänglichen — aromatischen Quecksilberverbindungen in ähnlicher Weise eine ausgiebige Verwendung zu synthetischen Zwecken finden könnten, wie andere metallorganische Verbindungen. Das Quecksilber wird abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt durch Erhitzen mit Salzsäure und durch saure Reductionsmittel. Von Wichtigkeit ist die Beobachtung, dass Reductionsmittel in alkalischer Lösung, z. B. Zinnchlorür in Natronlauge, in anderer Richtung einwirken. Sie greifen nämlich diejenigen Quecksilberverbindungen, in denen das Metall mit seinen beiden Valenzen an Kohlenstoff gebunden ist, z. B. Quecksilberphenyl, nicht an; mit Arylquecksilbersalzen aber reagieren sie in der Weise, dass aus zwei Molekülen derselben je ein Atom Quecksilber herausgelöst wird und Quecksilberaryle gebildet werden. So entsteht aus Phenylquecksilberchlorid Quecksilberphenyl¹⁾:



Die Reaction ist allgemein, auch in der aliphatischen Reihe, verwendbar und gestattet einen bequemen Uebergang von den nach der neuen Methode zu gewinnenden quecksilberorganischen Salzen zu Verbindungen, in welchen Quecksilber doppelt am Kohlenstoff haftet.

Für die Festigkeit der Quecksilberkohlenstoffbindung ist charakteristisch, dass mit den aromatischen Quecksilberverbindungen eine Reihe von Umsetzungen vorgenommen werden kann, welche andere substituierende Gruppen berühren, ohne dass Quecksilber dadurch abgespalten wird. So lässt sich in quecksilbersubstituirten Phenolen die Hydroxylgruppe, in quecksilbersubstituirten Aminen die Aminogruppe nach den gewöhnlichen Methoden alkyliren und acyliren. Auch gelingt es, mercurirte Phenole mit Diazoniumverbindungen zu mercurirten Oxyazoverbindungen zu kuppeln. Die Quecksilbergruppe wird bei der Kuppelung nur dann abgespalten, wenn sie in Parastellung zum Phenolhydroxyl steht. Die Stärke der Quecksilberkohlenstoffbindung ist also etwa derselben Art wie die Haftenergie des Carboxyls in Phenolcarbonsäuren; denn bekanntlich kuppeln Salicylsäure und *m*-Oxybenzoësäure glatt mit Diazoniumverbindungen, während in der *p*-Oxybenzoësäure die Carboxylgruppe durch die Azogruppe verdrängt wird.

¹⁾ Ueber eine ähnliche Wirkungsweise von Natriumsulfid und Natriumthiosulfat vergleiche Dreher und Otto, Ann. d. Chem. 154, 116 [1879]; Pesci, Gazz. chim. 29, I, 394 [1899].

Experimenteller Theil.

I. Mercurirung aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Ueber die Einwirkung von Mercuriacetat auf Benzol und Toluol wurde schon berichtet¹⁾, ebenso darüber, dass beim Erwärmen von thiophenhaltigem Benzol mit Quecksilberacetatlösung auf Siedetemperatur nur das Thiophen mercurirt und in Thiophenquecksilberoxyacetat, $C_4H_2S(Hg.O.COCH_3).Hg.OH$, übergeführt wird, während das weniger reaktionsfähige Benzol erst bei höherer Temperatur angegriffen wird. Es möge darauf hingewiesen werden, dass dies die bisher einzige Methode ist, um aus Gemischen von Benzol und Thiophen, wie sie im Handelsbenzol vorliegen, die beiden Bestandtheile quantitativ von einander zu trennen und jeden in reinem Zustand ohne Verlust zu isoliren, denn es gelingt ohne Schwierigkeit, aus der Thiophenquecksilberverbindung durch Destillation mit verdünnter Salzsäure das Thiophen zu regeneriren. Dass die Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure keineswegs eine ideale Trennung von Benzol und Thiophen bedeutet, ist hinreichend bekannt, denn entweder wird bei diesem Verfahren zugleich mit dem Thiophen auch ein Theil des Benzols in Sulfosäure übergeführt²⁾, oder es wird bei Anwendung geringerer Mengen Schwefelsäure das Thiophen nur unvollständig dem Benzol entzogen³⁾. Dazu kommt noch, dass die Rückgewinnung des Thiophens aus seiner Sulfosäure sowohl unbequem wie verlustreich ist.

Naphtalin⁴⁾ wird durch Quecksilberacetat in ein Gemenge mehrerer Quecksilberverbindungen übergeführt, die schwierig zu trennen sind. In reinem Zustand wurde das α -Naphtylquecksilberacetat, $C_{10}H_7.Hg.O.COCH_3$, und das zugehörige Chlorid erhalten und mit den von Otto aus α -Bromnaphtalin erhaltenen Verbindungen⁵⁾ identificirt. Daneben entsteht noch in erheblicher Menge eine quecksilberreichere Verbindung, die nicht in reinem Zustand erhalten werden konnte.

30 g reines und trocknes Mercuriacetat wurden in 60 g geschmolzenes Naphtalin eingetragen und die Mischung unter gutem Umrühren und Zerstossen der zusammenbackenden Theile im Oelbade auf 120° erhitzt, bis sich alles klar gelöst hat, was etwa 20 Minuten in Anspruch nimmt. Man treibt nun mit Wasserdampf das überschüssige Naphtalin ab und extrahirt den sodann getrockneten

¹⁾ Diese Berichte 32, 760 [1899].

²⁾ V. Meyer, diese Berichte 16, 1465 [1883].

³⁾ V. Meyer, diese Berichte 17, 2641 [1884].

⁴⁾ Bearbeitet von Hrn. H. Ilzhöfer.

⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 1, 185 [1870].

Destillationsrückstand mit Ligroin vom Sdp. 100—120°. Aus diesem krystallisirt α -Naphthalinquecksilberacetat aus, das durch oft wiederholte Krystallisation aus Ligroin und Alkohol gereinigt wird. Es schmilzt dann bei 154°, wie von Otto angegeben.

0.3412 g Sbst.: 0.4068 g CO₂, 0.0943 g H₂O, 0.1825 g Hg.

C₁₁H₁₀O₂Hg. Ber. C 32.53, H 2.93, Hg 53.33.

Gef. » 32.50, » 3.06, » 53.47.

Etwas leichter ist es, aus der Reactionsmasse α -Naphthylquecksilberchlorid zu isoliren. Zu diesem Zweck versetzt man vor der Wasserdampfdestillation mit Kochsalzlösung, treibt dann das Naphthalin ab, trocknet den aus Naphthalinquecksilberchloriden bestehenden Rückstand, extrahirt ihn zur Entfernung von noch anhaftenden Resten von Naphthalin mit Aether und krystallisirt sodann aus zwanzig Theilen Amylalkohol um. Man verfährt dabei so, dass man die kochend heisse, amylnalkoholische Lösung auf dem Wasserbade langsam auf 80° erkalten lässt, von den sich dabei pulverförmig abscheidenden quecksilberreicheren Verbindungen rasch absaugt und die beim völligen Erkalten des Filtrats auskrystallisirenden Antheile weiter verarbeitet. Durch Ausziehen mit kaltem Chloroform und nachherige Krystallisation aus Benzol wird reines α -Naphthylquecksilberchlorid von bekannten Eigenschaften gewonnen.

II. Mercurirung von Nitrobenzol¹⁾.

Mercuriacetat wird mit 5 Gewichtstheilen Nitrobenzol im Oelbade auf 150° erhitzt, bis Lösung eingetreten ist und eine Probe, mit verdünnter Natronlauge versetzt, nicht mehr gelbes Quecksilberoxyd abscheidet. Beim Erkalten kommen geringe Mengen (0.6 pCt. des angewandten Quecksilberacetats) eines in glänzenden Blättchen krystallisirenden Körpers heraus, der die Reactionen der Mercurosalze giebt, sich aber deutlich von Mercuroacetat unterscheidet. Zur Untersuchung reichte das Material nicht aus. Das Filtrat dieses Nebenproductes wird mit Kochsalzlösung versetzt und das überschüssige Nitrobenzol mit Wasserdampf abgetrieben. Es bleibt eine halb feste, beim Erkalten hart werdende Masse zurück; sie wird gepulvert und mit Ligroin (Sdp. 100—120°) wiederholt ausgekocht; es löst sich nahezu alles darin auf. Beim Erkalten scheiden sich feine, schwach gelbliche Nadeln aus, bestehend aus *o*-Nitrophenylquecksilberchlorid, C₆H₄(NO₂).HgCl(1.2). Nach nochmaliger Krystallisation aus Eisessig, aus dem man den Körper in kleinen gelblichen Blättchen erhält, ist die Substanz rein.

¹⁾ Bearbeitet von Hrn. H. Ilzhöfer.

0.5187 g Sbst.: 0.3633 g CO₂, 0.0569 g H₂O, 0.2885 g Hg. — 0.5830 g Sbst.: 22 ccm N (24°, 739 mm).

C₆H₄O₂NClHg. Ber. C 20.14, H 1.11, Hg 55.94, N 3.91.
Gef. » 19.90, » 1.10, » 55.72, » 4.10.

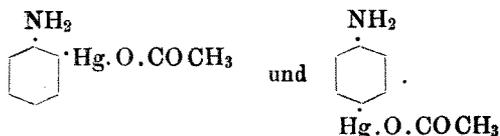
Die Verbindung schmilzt bei 181—182°, ist unlöslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in Aether. Durch Einwirkung von Brom entsteht *o*-Bromnitrobenzol, es steht also das Quecksilber in Orthostellung zur Nitrogruppe. Die Einwirkung erfolgt leicht, wenn die mit Wasser fein verriebene Substanz mit der berechneten Menge Brom, in Bromkalium gelöst, auf der Schüttelmaschine digerirt wird. Nach etwa 2 Stdn. ist Entfärbung eingetreten; man extrahirt hierauf mit Aether und erhält beim Verdunsten desselben *o*-Bromnitrobenzol vom Schmp. 41—42°. Eine Analyse bestätigte die Zusammensetzung.

0.1792 g Sbst.: 0.1649 g AgBr.

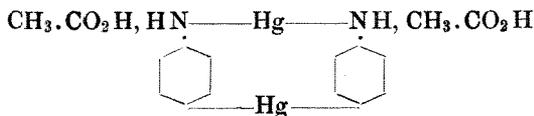
C₆H₄O₂NBr. Ber. Br 39.60. Gef. Br 39.63.

III. Mercurirung aromatischer Amine.

Wird Anilin mit einer Lösung von Quecksilberacetat in Wasser bei Zimmertemperatur gemischt, so entstehen gleichzeitig zwei Verbindungen: *o*- und *p*-Aminophenylquecksilberacetat von der Formel:



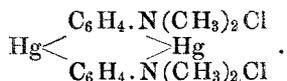
Von diesem ist das Letztere schon vor längerer Zeit von Pesci erhalten worden, der mit einer Reihe von Mitarbeitern die Umsetzung zwischen Quecksilberacetatlösung und verschiedenen aromatischen Aminen in umfangreichen Abhandlungen beschrieb¹⁾. Die leichter lösliche und schwerer zu isolirende Orthoverbindung wurde von demselben übersehen. Dem Parakörper aber schrieb er die doppelte Molekulargrösse zu und ertheilte ihm die Formel:



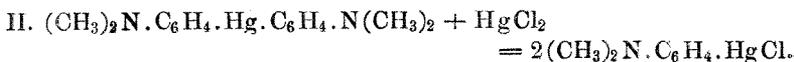
Analoge Constitutionsformeln stellte Pesci für die von ihm erhaltenen Quecksilberabkömmlinge aus Monomethyl- und Dimethyl-Anilin,

¹⁾ Gaz. chim. 22 [1892] ff.; zusammengefasst in Gaz. chim. 28, II, 436 [1898], und Zeitschr. für anorgan. Chem. 15, 208 [1897], 17, 276 [1898].

Monoäthyl- und Diäthyl-Anilin, Benzylanilin, Diphenylamin, *p*-Toluidin und Dimethyl-*p*-Toluidin auf. Da sich all' diese Verbindungen vollkommen gleichartig verhalten und in analoger Weise gewonnen werden, so genügt es, für eine derselben den Constitutionsbeweis zu liefern¹⁾. Am leichtesten ist er zu erbringen für die Quecksilberverbindung des Dimethylanilins. Aus dem aus Dimethylanilin und Quecksilberacetat erhältlichen mercurirten Acetat stellte Pesci durch Umsetzung mit Chlornatrium ein Chlorid dar, dem er folgende Constitutionsformel zuertheilte:



Es hat sich gezeigt, dass dasselbe durchaus identisch ist mit dem von Michaelis und Rabinerson²⁾ aus *p*-Quecksilberdimethylanilin und Quecksilberchlorid erhaltenen *p*-Dimethylaminophenylquecksilberchlorid. Da letztere Darstellungsweise (Gleichung II) durchaus der Bildung von Phenylquecksilberchlorid aus Quecksilberdiphenyl und Sublimat (Gleichung I) entspricht, so kann über die Constitution der Verbindung kein Zweifel bestehen.



Gegen die Constitutionsformeln Pesci's, in welchen ein Atom Quecksilber an Stickstoff gekettet angenommen ist, spricht übrigens ferner in entscheidender Weise der Umstand, dass alle seine Verbindungen mit Schwefelammonium in der Kälte kein Quecksilbersulfid abspalten, während es durchaus charakteristisch ist für alle Stickstoffquecksilberverbindungen, wie z. B. das Mercurianilin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{Hg} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, dass sie mit diesem Reagens sich momentan schwärzen unter Bildung von Schwefelquecksilber.

Quecksilberderivate des Anilins³⁾.

Giebt man nach der Angabe von Piccinini und Ruspaggiari⁴⁾ zu einer Lösung von 31.8 g Mercuriacetat in 160 ccm Wasser 18.6 g frisch destillirtes Anilin, so scheiden sich nach kurzem Stehen dicke, harte, schwach gelblich gefärbte Prismen aus, deren Menge sich allmählig vermehrt. Es ist dies reines *p*-Aminophenylquecksilberacetat. Nach längerem Stehen jedoch mischen sich sehr deutlich zu

¹⁾ Eine ausführlichere Discussion findet sich in meiner Habilitationsschrift, Tübingen 1900.

²⁾ Diese Berichte **23**, 2342 [1890].

³⁾ Bearbeitet von Hrn. H. Ilzhöfer. ⁴⁾ Gaz. chim. **22** II, 604 [1902].

unterscheidende, kugelförmige, weich anzufühlende Aggregate bei, die aus feinen Kryställchen undeutlicher Gestalt bestehen, die Orthoverbindung. Wenn man die Krystallisation ohne äussere Störung vor sich gehen lässt und zur rechten Zeit — nach ca. 3 Stunden — von den prismatischen Krystallen abfiltrirt, dann von den zunächst sich abscheidenden Krystallen der Orthoverbindung, denen meist noch etwas Paraverbindung beigemischt ist, abgiesst und erst den hierauf sich abscheidenden Antheil sammelt, so ist meist eine vollkommene Trennung der beiden Verbindungen zu erreichen. Eine weitere Trennungsmethode, die später zu besprechen ist, ergibt sich aus dem verschiedenen Verhalten der Chloride gegen Essigsäure. Von der Paraverbindung erhält man in reinem Zustande 40 g, von der Orthoverbindung 3 g.

p-Aminophenylquecksilberacetat schmilzt bei 166—167°, ist unlöslich in Wasser und Aether, sehr schwer löslich in Alkohol und Chloroform. Aus Letzterem kann es umkrystallisirt werden, ohne den Schmelzpunkt zu ändern. Es hat basische Eigenschaften¹⁾, färbt, in Wasser aufgeschlämmt, rothe Methylorangefärbung gelb und löst sich leicht in verdünnten Säuren, auch in Essigsäure.

1.1840 g Sbst.: 1.1790 g CO₂, 0.2720 g H₂O, 0.6740 g Hg.

C₃H₉O₂NHg. Ber. C 27.35, H 2.56, Hg 56.98.
Gef. » 27.16, » 2.55, » 56.93.

Acetylverbindung. 3 g Base werden mit 10 g Essigsäureanhydrid in der Kälte verrührt; man beobachtet dabei, dass die Krystalle sich in ein weisses Pulver verwandeln. Giebt man nun wenig Wasser zu und kocht, so löst sich alles klar auf. Beim Erkalten krystallisiren glänzende Blättchen aus, die bei 220° erweichen und bei 221° schmelzen. Die Verbindung ist identisch mit dem von Pesci²⁾ aus Acetanilid und Quecksilberacetat erhaltenen *p*-Acetylaminophenylquecksilberacetat, für welches er den Schmp. 218—220° angiebt.

0.3887 g Sbst.: 0.4325 g CO₂, 0.0952 g H₂O, 0.1973 g Hg.

C₁₀H₁₁O₃NHg. Ber. C 30.53, H 2.79, Ag 50.84.
Gef. » 30.34, » 2.52, » 50.73.

o-Aminophenylquecksilberacetat. Gleicht in seinen Eigenschaften seinem Isomeren; in verdünnter Mineralsäure und in Essigsäure ist es noch leichter löslich. Aus verdünntem Alkohol, in welchem

¹⁾ Was ebenfalls gegen Pesci's Formel spricht.

²⁾ Gazz. chim. 24, II 449 [1894]; 29, I 397 [1899].

es sich leicht löst, krystallisirt es in perlmutterglänzenden Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 158—160°.

0.3620 g Sbst.: 0.3646 g CO₂, 0.0710 g H₂O, 0.2060 g Hg.

C₈H₈O₂NHg. Ber. C 27.35, H 2.56, Hg 56.98.

Gef. » 27.48, » 2.36, » 56.90.

Acetylverbindung. Zum Unterschied von der Paraverbindung löst sich die Orthobase in der Kälte in Essigsäureanhydrid auf. Man verwende auf 2 g Base 5 g Essigsäureanhydrid. Beim Abkühlen in Eiswasser erstarrt die ganze Masse unter Abscheidung der Acetylverbindung. Sie krystallisirt aus Essigsäure, in der sie beträchtlich leichter löslich ist als die Paraverbindung, in kleinen Blättchen vom Schmp. 156—158°.

0.2345 g Sbst.: 7.0 ccm N (16°, 742 mm).

C₁₀H₁₁O₃NHg. Ber. N 3.55. Gef. N 3.48.

Mit Brom geht die Acetylverbindung in *o*-Bromacetanilid über, was für die Constitution beweisend ist. Zu dem Zwecke wird sie mit Wasser angerührt und mit Brom-Bromkalium-Lösung geschüttelt, so lange diese noch entfärbt wird. Man verbraucht hierzu genau ein Mol.-Gew. Brom. Nach dem Ausäthern der Lösung und Abdunsten des Aethers hinterbleibt eine farblose Krystallmasse, aus der aus verdünntem Alkohol *o*-Bromacetanilid in farblosen Nadeln vom Schmp. 99° erhalten wird. Eine Brombestimmung bestätigte die Reinheit der Substanz.

0.2158 g Sbst.: 0.1892 g Br.

C₈H₈ONBr. Ber. Br 37.38. Gef. Br 37.29.

Aminophenylquecksilberchloride. Die beiden isomeren Acetate unterscheiden sich charakteristisch von einander durch ihr Verhalten gegen Kochsalzlösung in neutraler und in essigsaurer Lösung. Aus der Orthoverbindung erhält man, gleichviel ob man sie in Essigsäure löst und dann mit Kochsalzlösung versetzt, oder ob man sie ohne Essigsäurezusatz mit Kochsalzlösung behandelt, ein und dasselbe gut krystallisirte *o*-Aminophenylquecksilberchlorid. Abweichend davon erhält man aus der Paraverbindung nur in neutraler Lösung ein krystallisirendes *p*-Aminophenylquecksilberchlorid, während aus der essigsaurer Lösung mit Chlornatrium ein amorphes Salz ausfällt, das zwar dieselbe Zusammensetzung wie jenes besitzt, sich aber in den Löslichkeitsverhältnissen von demselben durchaus unterscheidet und jedenfalls ein Polymeres darstellt. Durch Anrühren mit verdünnter Essigsäure geht das krystallisirte Para-Chlorid schon in der Kälte in die amorphe Verbindung über. Pesci¹⁾ hat von den beiden Verbindungen nur die amorphe in Händen gehabt.

¹⁾ Gazz. chim. 22, I 373 [1892], Zeitschr. f. anorg. Chem. 15, 215.

p-Aminophenylquecksilberchlorid, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{HgCl}$.

5 g Acetat werden fein zerrieben und mit $1\frac{1}{2}$ Liter Wasser und 10 ccm gesättigter Kochsalzlösung gekocht; es tritt fast klare Lösung ein, und beim Erkalten der filtrirten Lösung scheiden sich glänzende Blättchen aus, die aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt werden und dann bei 188° unter Zersetzung schmelzen.

0.4908 g Sbst.: 0.3946 g CO_2 , 0.0815 g H_2O , 0.3005 g Hg. — 0.1692 g Sbst.: 6.5 ccm N (15° , 737 mm).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{NClHg}$. Ber. C 21.98, H 1.80, Hg 61.06, N 4.27.

Gef. » 21.92, » 1.85, » 61.22, » 4.36.

Das amorphe Chlorid fällt aus der essigsäuren Lösung des Acetats auf Zusatz der berechneten Menge Kochsalzlösung als schwach gelblicher Niederschlag aus; es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren.

0.3162 g Sbst.: 0.2484 g CO_2 , 0.0601 g H_2O , 0.1947 g Hg.

$(\text{C}_6\text{H}_6\text{NClHg})\text{n}$. Ber. C 21.98, H 1.80, Hg 61.06.

Gef. » 21.14, » 2.10, » 61.57.

o-Aminophenylquecksilberchlorid scheidet sich aus der essigsäuren Lösung des Acetats auf Zusatz von Kochsalzlösung durch Reiben mit dem Glasstabe als deutlich krystallinischer Niederschlag aus, der sich beim Stehen in glänzende, längliche, farblose Blättchen umwandelt; es kann aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt werden.

0.2538 g Sbst.: 0.2030 CO_2 , 0.0411 g H_2O , 0.1547 g Hg.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{NClHg}$. Ber. C 21.98, H 1.80, Hg 61.06.

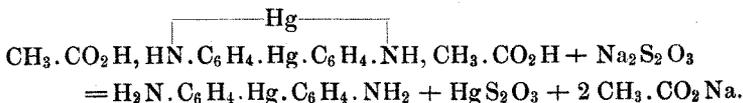
Gef. » 21.81, » 1.80, » 60.95.

Das verschiedene Verhalten der Chloride kann, wie schon erwähnt, zur Trennung der Ortho- und Para-Verbindung benutzt werden. Wenn nach dem Zusammengeben von Anilin und Mercuriacetatlösung die Hauptmenge der prismatischen Krystalle des *p*-Aminophenylquecksilberacetates ausgeschieden ist, giebt man zur Mutterlauge, welche neben *o*-Aminophenylquecksilberacetat noch erhebliche Mengen der Paraverbindung in Essigsäure gelöst enthält, Kochsalzlösung zu. Dadurch fällt ein Gemenge des amorphen Parachlorids und der krystallisirten Orthoverbindung aus, die durch warmen Alkohol, in welchem nur *o*-Aminophenylquecksilberchlorid löslich ist, leicht getrennt werden können.

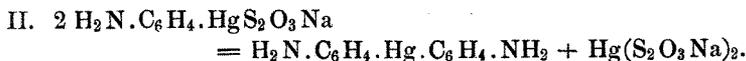
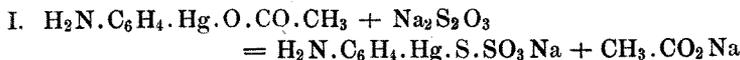
Ueberführung des *p*-Aminophenylquecksilberacetats in *p*-Quecksilberanilin.

Diese Umwandlung ist schon von Pesci ausgeführt worden; sie liess sich durchführen durch Erwärmen des Acetats mit Natriumthio-sulfatlösung. Nach Pesci's Formulirung ist der Vorgang so zu er-

klären, dass durch dieses Reagens das an Stickstoff, also locker, gebundene Quecksilber herausgenommen wird, während das an Kohlenstoff gekettete zweite Quecksilberatom intact bleibt, entsprechend der Gleichung:



Die Untersuchung hat ergeben, dass diese Auffassung unrichtig ist. Es bildet sich vielmehr aus *p*-Aminophenylquecksilberacetat und Natriumthiosulfat als erstes Reactionsproduct *p*-aminophenylquecksilberthiosulfosaures Natrium, und erst durch Zersetzung dieses Zwischenproductes entsteht *p*-Quecksilberanilin.



Die Umsetzung entspricht demnach der Reaction, die nach Pesci's¹⁾ Untersuchung zwischen Phenylquecksilberacetat und unterschwefligsaurem Natrium verläuft. Hier bildet sich zunächst Phenylquecksilberthiosulfat, $(\text{C}_6 \text{H}_5 \text{Hg})_2 \text{S}_2 \text{O}_3$, das sich mit einem Ueberschuss von Natriumthiosulfat zu Quecksilberphenyl, $(\text{C}_6 \text{H}_5)_2 \text{Hg}$, und quecksilberthiosulfosaurem Natrium umsetzt.

Zur Darstellung des *p*-aminophenylquecksilberthiosulfosauren Natriums wird das Acetat fein verrieben und mit einer höchst concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natrium gelinde erwärmt, bis eben Lösung eingetreten ist. Geringe Weiterzersetzung, die sich durch Dunkelfärbung verräth, ist dabei nicht ganz auszuschliessen. Man filtrirt von etwa gebildetem Quecksilbersulfid rasch ab; beim Erkalten krystallisirt die neue Verbindung in glänzenden Blättchen aus. Sie kann aus sehr wenig Wasser, in welchem sie leicht löslich ist, umkrystallisirt werden. Theilweise Zersetzung lässt sich dabei nicht vermeiden.

0.3407 g Sbst.: 0.2025 g CO₂, 0.0496 g H₂O, 0.1576 g Hg. — 0.2190 g Sbst.: 0.0345 g Na₂SO₄.

C₆H₆O₃NS₂NaHg. Ber. C 16.86, H 1.40, Hg 46.23, Na 5.38.
Gef. » 16.31, » 1.61, » 46.83, » 5.12.

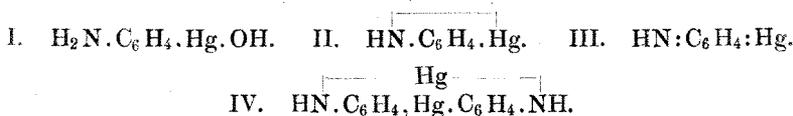
Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 95°; beim Liegen an der Luft wird er allmählich braun bis schwarz. Beim Erwärmen mit Wasser entsteht *p*-Quecksilberanilin. Das thiosulfosaure Salz bildet sich nicht nur aus *p*-Aminophenylquecksilberaceta

¹⁾ Gazz. chim. 29, I, 394 [1899].

sondern auch aus dem Chlorid und zwar ebensowohl aus der krystallisirten, wie aus der amorphen Modification. Dies zeigt, dass auch in der Letzteren die Anordnung der Atome nicht wesentlich verändert ist.

Base aus *p*-Aminophenylquecksilberacetat.

Nach den Angaben von Pesci¹⁾ lässt sich aus *p*-Aminophenylquecksilberacetat durch Natron- oder Kali-Lauge die freie Base in glänzenden, farblosen Blättchen erhalten. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_6H_5NHg^2)$, entsteht also aus zunächst sich bildendem *p*-Aminophenylquecksilberhydroxyd (I) unter Abspaltung von Wasser und besitzt demnach die Constitution II oder die chinoïde Structur III. Pesci hatte, entsprechend seiner abweichenden Formulierung des Aminophenylquecksilberacetats, der Base die Formel IV zuertheilt.

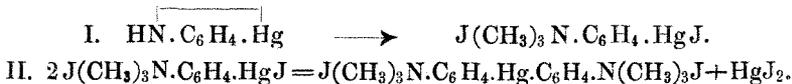


Auch der Name, mit dem Pesci die Base belegte, *p*-Quecksilberdiphenylenmercuridiamin, ist abzuändern, am einfachsten wohl in *p*-Mercuriphenylimin.

Methylierung des *p*-Mercuriphenylimins.

Als Endproduct der Einwirkung von Jodmethyl auf die Base erhielt Pesci *p*-Quecksilbertrimethylphenylammoniumjodid, $J(CH_3)_3N.C_6H_4.Hg.C_6H_4.N(CH_3)_3J$. Von seiner Formulierung der Base ausgehend, fasste er die Bildung dieses Körpers so auf, dass durch Jodmethyl das an Stickstoff gebundene Quecksilberatom herausgenommen und durch Methyl ersetzt werde.

Der thatsächliche Verlauf der Methylierung entspricht jedoch nicht dieser Auffassung. Es zeigte sich nämlich, dass zunächst ohne Abspaltung von Quecksilber das Jodomercuritrimethylphenylammoniumjodid entsteht (I), das erst in secundärer Reaction unter Abspaltung von Quecksilberjodid in *p*-Quecksilbertrimethylphenylammoniumjodid übergeht (Gleichung II).



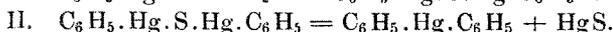
Auch Pesci hat schon das erwähnte Zwischenproduct in Händen gehabt, ohne es jedoch rein darzustellen; er hielt es für eine Doppelverbindung des Endkörpers mit Quecksilberjodid. Diese »Doppel-

¹⁾ Gazz. chim. 22, I, 373 [1892].

²⁾ Nach Pesci $C_{12}H_{10}N_2Hg_2$.

verbindung* zerlegte er nun mit Schwefelbaryumlösung bei mässiger Wärme.

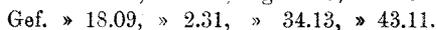
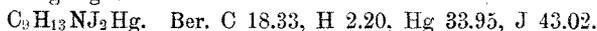
Es ist leicht ersichtlich, dass die Wirkungsweise der Schwefelbaryumlösung ganz analog der Reaction ist, die nach den Versuchen von Dreher und Otto¹⁾ zwischen Phenylquecksilberbromid und Kaliumsulfid vor sich geht, und die von Pesci²⁾ selbst näher untersucht und weiter aufgeklärt wurde. Es bildet sich nämlich aus Phenylquecksilberbromid und Schwefelnatrium zunächst Phenylquecksilbersulfid und aus diesem unter Abtrennung von Schwefelquecksilber Quecksilberphenyl.



In derselben Weise wird Baryumsulfid auf Jodomercuritrimethylphenylammoniumjodid reagiren, und das Endproduct der Reaction ist dann das von Pesci isolirte *p*-Quecksilbertrimethylphenylammoniumjodid.

16 g *p*-Aminophenylquecksilberacetat werden in einer aus 3 g Aetzkali und 30 g Wasser bereiteten Kalilauge gelöst und die etwas trübe Flüssigkeit mit 30-procentiger Kalilauge versetzt, so lange noch ein Niederschlag ausfällt. Das so erhaltene *p*-Mercuriphenylimin wurde abgesaugt, getrocknet, fein verrieben in Methylalkohol aufgeschlämmt und nach Zugabe von 40 g Jodmethyl 24 Stunden an einem kühlen Ort stehen gelassen. Dann kocht man noch 2 Stunden am Rückflusskühler und dampft hierauf zur Trockne ab. Der Rückstand, ein krystallinisches Pulver, wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt und so in grüngelben, larten, baumartig verwachsenen Prismen erhalten. Jodomercuritrimethylphenylammoniumjodid ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aceton, auch in der Kälte, schwer löslich in Alkohol. Es schmilzt bei 139—140°.

0.4356 g Sbst.: 0.2889 g CO₂, 0.0905 g H₂O, 0.1487 g Hg. — 0.2162 g Sbst.: 0.1721 g AgJ.



Quecksilberderivate des Dimethylanilins.

Quecksilberacetatlösung wirkt auf Dimethylanilin bei Zimmertemperatur rasch ein, und es bildet sich glatt *p*-Dimethylaminophenylquecksilberacetat: (CH₃)₂N.C₆H₄.Hg.O.COCH₃. Diese Verbindung wurde in analoger Weise von Pesci³⁾ erhalten, der ihr die

Formel: CH₃.CO₂H, (CH₃)₂N.C₆H₄. $\overset{\text{Hg}}{\text{---}}$.C₆H₄.N(CH₃)₂, CH₃.CO₂H, zuertheilte. Durch Krystallisation aus Alkohol, wobei man die Vor-

¹⁾ Ann. d. Chem. 154, 116 [1870]. ²⁾ Gazz. chim. 29, I, 394 [1893].

³⁾ Gazz. chim. 23, II, 521 [1893].

sicht zu beachten hat, dass nur ganz kurz aufgekocht wird, da sonst die Lösung sich färbt, erhält man den Körper in langen, farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 165°. Pesci fand den Schmp. 162°. Die Substanz besitzt basische Eigenschaften; sie löst sich leicht in verdünnten Säuren auf. Schwefelammonium bildet in der Kälte kein Schwefelquecksilber — zwei Reactionen, die gegen Pesci's Formulierung sprechen.

Beweisend für die Constitution ist Folgendes. Löst man die Verbindung in verdünnter Essigsäure und fällt mit Kochsalzlösung, oder schlämmt man sie in Wasser auf und kocht mit Kochsalzlösung, so erhält man ein und dasselbe Chlorid, das aus Chloroform, in welchem es schwer löslich ist, in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, die bei 225° unter Blaufärbung schmelzen. Denselben Schmelzpunkt geben Michaelis und Rabinerson für ihr aus *p*-Quecksilberdimethylanilin und Quecksilberchlorid erhaltenes *p*-Dimethylaminophenylquecksilberchlorid an. Zur sicheren Identificirung wurde ein Präparat nach dieser Vorschrift hergestellt; es erwies sich als vollkommen identisch mit unserer Verbindung. Somit ist der aus Dimethylanilin und Quecksilberacetat erhaltene Körper *p*-Dimethylaminophenylquecksilberacetat.

Ueber die Mercurirung von Phenolen und anderen aromatischen Verbindungen wird in einem der nächsten Hefte dieser Berichte Näheres mitgetheilt werden.

334. F. W. Semmler: Ueber Sabinen.

(Eingegangen am 21. Mai 1902; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Im Sadebaumöl befindet sich ein Terpen $C_{10}H_{16}$, über dessen Eigenschaften und Derivate ich im Mai 1900¹⁾ der Gesellschaft berichtete. Dieses Terpen war ein neuer Repräsentant dieser Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$; es war das erste streng bewiesene Pseudoterpen, welches also eine semicyclische Doppelbindung von Kohlenstoff nach dem Kern hin aufweist; auf Grund dieser eigenthümlichen Eigenschaft konnten die Pseudoterpene von den übrigen Terpenen abgetrennt werden. Bei dem systematischen Abbau des Sabinens wurde ohne Umlagerung als erstes Oxydationsproduct das Sabinenglykol, $C_{10}H_{16}(OH)_2$, erhalten; dieses lieferte bei weiterer Oxydation die Sabinensäure, $C_{10}H_{16}O_3$, welche sich als α -Oxysäure erwies. Bei dem weiteren Abbau der Letzteren durch Oxydation mit Bleisuperoxyd wurde Sabinenketon, $C_9H_{14}O$, erhalten. Hierbei wurden also nur Reagentien in Anwendung gebracht, bei denen schlechterdings eine Umlagerung ausgeschlossen ist.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1455 [1900].