

Aetznatron. Zur Charakterisirung des Lepidins wurde dasselbe in das schwefelsaure Salz übergeführt, indem man zur ätherischen Lösung des Lepidins ein Gemisch von einem Theil reiner Schwefelsäure und 10 Theilen Alkohol zugab. Das so erhaltene schwefelsaure Salz zeigt den Schmp. 224°, während Beilstein denselben zwischen 228 und 229° angibt. Ausser diesem schwefelsauren Salz wurde mit alkoholischer Pikrinsäure das Pikrat dargestellt; es fielen gelbe Nadelchen aus, die den Schmp. 208° zeigten.

366. Otto Dimroth: Directe Einführung von Quecksilber in aromatische Verbindungen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 10. August.)

Im letzten Hefte dieser »Berichte« berichtet K. A. Hofmann über die Einwirkung von Quecksilberoxyd und Natronlauge auf Alkohol. Es wird dabei an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff direct durch Hg(OH) -Gruppen substituirt. Dies veranlasst mich mitzutheilen, dass Versuche in der aromatischen Reihe, mit welchen ich zur Zeit beschäftigt bin, mir gezeigt haben, dass directer Ersatz von Wasserstoffen des Benzolkerns durch die einwerthigen Reste von Quecksilberoxydsalzen HgX eine allgemeine und leicht durchführbare Reaction zu sein scheint.

Man braucht nur Benzol mit trocknem Quecksilberacetat mehrere Stunden auf 110° zu erhitzen, dann ist sämmtliches Quecksilberacetat verschwunden, und man erhält neben freier Essigsäure das von Dreher und Otto¹⁾ zuerst beschriebene Phenylquecksilberacetat: $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Hg} \cdot \text{OCOCH}_3 + \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Ganz analog verhält sich Toluol.

Besonders leicht erfolgt die Reaction mit Phenol. Werden concentrirte wässrige Lösungen von Phenol und Quecksilberacetat gemischt, so scheiden sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, sehr rasch auf dem Wasserbad reichliche Mengen weisser, zu kugeligen Aggregaten vereinigter Krystallnadelchen ab, welche aus Oxyphenyldiquecksilberdiacetat, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{Hg} \cdot \text{OCOCH}_3)_2$, bestehen. Zur Analyse wurde der Körper aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Schmp. 216—217°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Hg}_2\text{O}_5$. Ber. C 19.67, H 1.64, Hg 65.57.
Gef. » 19.36, » 1.65, » 65.42.

¹⁾ Ann. d. Chem. 154, 117.

In der Mutterlauge sind zwei weitere Verbindungen enthalten, die am besten in folgender Weise als Chloride isolirt werden. Man versetzt heiss mit Kochsalzlösung und filtrirt von dem entstehenden pulvriegen Niederschlag sofort ab. Derselbe besteht im Wesentlichen aus *p*-Oxyphenylquecksilberchlorid, HO.C₆H₄.HgCl, während die entsprechende Orthoverbindung aus der Mutterlauge in schönen lanzettförmigen Krystallen erhalten wird. Erstere kann durch Krystallisation aus Alkohol, in welchem sie auch in der Hitze ziemlich schwer löslich ist, gereinigt werden. Man erhält sie dann in feinen, baumartig verwachsenen Nadeln vom Schmp. 219—220°. *o*-Oxyphenylquecksilberchlorid wird am besten aus heissem Wasser umkrystallisiert. Schmp. 152.5°.

C ₆ H ₅ Hg ClO.	Ber. C 21.92,	H 1.52,	Hg 60.88.
<i>o</i> -Verbindung.	Gef. » 21.79,	» 1.65,	» 61.02.
<i>p</i> -Verbindung.	» » 21.55,	» 1.56,	» 60.77.

Die Constitution der beiden letztgenannten Verbindungen ergiebt sich aus Folgendem. Sie lösen sich ohne Zersetzung in Natronlauge auf. Beim Versetzen der concentrirten alkalischen Lösungen mit Alkohol werden schön krystallisirende Natriumsalze erhalten. Werden dieselben mit Jodmethyl und Alkohol gekocht, so entstehen Ortho- bzw. Para-Anisylquecksilberjodid, die schon von Michaelis¹⁾, erstere von Michaelis und Rabinerson²⁾ beschrieben wurden. Sie erhielten die Verbindungen nach der allgemeinen Methode zur Darstellung organischer Quecksilberverbindungen aus den Bromanisolien mit Natriumamalgam und Umsetzung der so entstehenden Quecksilberdianisyle mit Quecksilberjodid.

o- und *p*-Oxyphenylquecksilberchlorid werden wie all' diese Körper beim Kochen mit Salzsäure gespalten in Quecksilberchlorid und Phenol; sie entfärben ätherische Jodlösung fast momentan, und es wird Quecksilberjodid und Ortho- bzw. Para-Jodphenol erhalten.

Die als Oxyphenyldiquecksilberdiacetat bezeichnete Verbindung verhält sich gegen Natronlauge wie die einfach substituirten Körper; weitere Untersuchung ist im Gange.

Dieselben quecksilbersubstituirten Phenole können auch durch Einwirkung von Quecksilberoxyd oder Quecksilberchlorid auf wässrige Lösung von Phenolnatrium erhalten werden. In ersterem Falle entsteht noch eine weisse, alkaliunlösliche, noch nicht untersuchte Verbindung. Die letzte Reaction ist bereits von Desesquelle³⁾ untersucht worden. Es entsteht dabei zuerst ein gelber Niederschlag, vermutlich ein Phenolsalz des Quecksilbers darstellend, das

¹⁾ Diese Berichte 27, 257.

²⁾ Diese Berichte 23, 2345.

³⁾ Bull. soc. chim. 11, 263.

beim Stehen weiss wird¹⁾. Desesquelle isolirte nur eine Verbindung vom Schmp. 210°, vermutlich nicht ganz reines *p*-Oxyphenylquecksilberchlorid. Er übersah jedoch die Alkalilöslichkeit und hielt sie für ein Phenolsalz von der Constitution C₆H₅O.Hg.Cl.

Eine ganze Reihe von Verbindungen, die als Quecksilbersalze substituirter Phenole — so des Thymols, der Salicylsäure — beschrieben sind und zum Theil pharmaceutisch verwendet werden, gehört vermutlich ebenfalls in die Gruppe der metallorganischen Verbindungen.

Ich beabsichtige, die Untersuchung fortzusetzen und auf andere Kohlenstoffverbindungen, sowie andere Metalle auszudehnen, um festzustellen, in wie weit allgemein Wasserstoffe, die an Kohlenstoff gebunden sind, direct durch Metalle ersetzt werden können²⁾.

Das Ergebniss der Versuche legt die Vermuthung nahe, dass möglicher Weise in manchen Schwermetallsalzen des Acetessigesters das Metall an Kohlenstoff gebunden sein könnte, wie dies die ältere Anschauungsweise über diese Verbindungen allgemein angenommen hat.

367. Ludwig Hantower und Ernst Täuber: Zur Kenntniss der Chromotropsäure.

[Mittheilung aus dem technolog. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. August.)

Als Chromotropsäure bezeichnet man die 1.8-Dioxynaphthalin-3.6-disulfosäure, die zuerst nach dem D. R.-P. 67563 der Farbwerke Höchst durch Verschmelzen der 1-Oxynaphthalin-3,6,8-trisulfosäure hergestellt worden ist.

Diese Säure besitzt die Fähigkeit, sich mit 1 Molekül und auch mit 2 Molekülen von Diazoverbindungen zu werthvollen Farbstoffen zu vereinigen, die sich sowohl als substantive Farbstoffe, wie auch als Beizenfarbstoffe verwenden lassen. Die Farbentöne, welche auf der mit Metalloxyden gebeizten Faser erzeugt werden, sind wesentlich

¹⁾ Eine ganz ähnliche Erscheinung habe ich beobachtet, wenn alkoholische Lösungen von Natriumäthylat und Quecksilberchlorid zusammengebracht werden.

²⁾ Diesbezügliche Einzelbeobachtungen liegen schon vor. Nach Pesci (Zeitschr. anorg. Chem. 15, 213) lässt sich im Anilin und seinen Substitutionsproducten Wasserstoff des Benzolkerns durch Quecksilber ersetzen, nach Volhard (Ann. d. Chem. 267, 172) reagirt Thiophen schon beim Schütteln mit Sublimatlösung unter Bildung von Mono- und Di-Quecksilberchloridthiophen: C₄H₃SHgCl und C₄H₂SHg₂Cl₂.