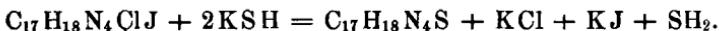


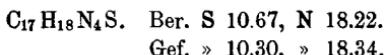
Das entsprechende Chlormethylat erhält man durch Kochen der alkoholisch-wässrigen Lösung des Jodmethylates mit einem Ueberschuss von Chlorsilber und Verdampfen des Filtrats in rothgelben Krystallen, die bei 164° schmelzen.

Versetzt man eine wässrige Lösung dieser Verbindung mit einer ebensolchen von Kaliumsulfhydrat, so entsteht ein rother Niederschlag, der das Azobenzolthiopyrin darstellt:



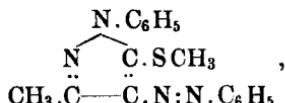
Dasselbe wird aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

0.1721 g Sbst.: 0.1291 g BaSO₄. — 0.2075 g Sbst.: 32.39 ccm N (16°, 756 mm.).



Das 4-Azobenzol-thiopyrin bildet dicke, dunkelrothe Krystalle, die bei 216° schmelzen und in Wasser wenig, in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich sind. Es bildet mit Säuren tief dunkelroth gefärbte Salze, die leicht Säure verlieren.

Das mit diesem Thiopyrin isomere Pseudothiopyrin oder das 1-Phenyl-3-methyl-5-thiomethyl-4-azobenzol-pyrazol,



wurde bereits früher von Michaelis und Leonhard¹⁾ dargestellt; es schmilzt schon bei 63° und ist von der jetzt beschriebenen Verbindung völlig verschieden.

Wir behalten uns die weitere Untersuchung dieses Gebietes vor.

304. R. Scholl und B. Nyberg: Ueber Mercuri-*acetyl*-
Nitroessigesteranhydrid.

[Aus dem chemischen Institut der technischen Hochschule Karlsruhe.]
(Eingegangen am 11. Mai 1906.)

Die Entdeckung der Mercuri-*aci*-Nitrophenolanhhydride durch Hantzsch und Auld²⁾ gibt uns Veranlassung, über ein entsprechendes Salz der aliphatischen Reihe zu berichten, das uns bei Versuchen zur Umwandlung von Nitroessigester in Oxalesternitriloxyd, $\text{COOC}_2\text{H}_5\cdot\text{CNO}^3$), in die Hände gekommen ist.

¹⁾ Ann. d. Chem. 338, 196. ²⁾ Diese Berichte 39, 1105 [1906].

³⁾ Scholl und Schöfer, diese Berichte 34, 876 [1901].

Fügt man zu einer concentrirten, wässrigen Lösung von Ammonium-*aci*-Nitroessigester ($C_4H_{10}O_4N_2$: ber. N 18.67, gef. N 18.41) eine Lösung von Quecksilberchlorid, so scheidet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag ab.

Für die Analyse wurde die exsiccatortrockne Substanz in verdünnter Salzsäure gelöst und das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff gefällt.

0.1330 g Sbst.: 0.0930 g HgS. — 0.2260 g Sbst.: 0.1575 g HgS.
 $C_4H_5O_4N$ Hg. Ber. Hg 60.42. Gef. Hg 60.28, 60.09.

Auch aus ammoniakalischer Lösung wird durch Schwefelwasserstoff Mercurisulfid abgeschieden. Entzündet, brennt das Salz rasch mit leuchtender Flamme; im Reagensrohr vorsichtig erhitzt, sublimirt es; bei stärkerem Erhitzen tritt Verpuffung des Dampfes ein.

Die Constitution des Salzes, dessen Formel zunächst aufzulösen ist in $COOC_2H_5 \cdot CNO_2Hg$, lässt sich aus folgenden Thatsachen ableiten. Das Salz ist unlöslich auch in siedendem Wasser, leicht löslich dagegen in verdünnter Natronlauge und Ammoniak und wird durch Jodkalium nicht verändert. Es enthält also jedenfalls das Quecksilber wenigstens mit einer Valenz in Verbindung mit Kohlenstoff. Auch in verdünnter Salzsäure geht es, und zwar ohne Abscheidung von Nitroessigester, in Lösung; phosphorige Säure scheidet aus dieser beim Erwärmen Calomel aus, es liegt also noch eine Mercuriverbindung vor.

Als wir seine wässrige Suspension mit Brom-Bromkalium-Lösung versetzten, verschwand das Salz beim Umschütteln allmählich, und an seiner Stelle schied sich ein Oel von dem süßlich stechenden Geruch der gebromten Nitromethane aus. Sobald das Brom bei weiterem Zusatz bestehen blieb, wurde ausgeäthert, der Aether zur Entfernung des Mercuribromids mit Kochsalzlösung ausgeschüttelt und nach dem Trocknen verdunstet. Wir erhielten so den bisher unbekannten Dibrom-nitroessigester als fast farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 105° (Bar. 11 mm, Badtemp. 131—134°).

0.1251 g Sbst.: 0.1604 g AgBr.

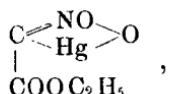
$C_4H_5O_4NBr_2$. Ber. Br 54.98. Gef. Br 54.56.

Man könnte versucht sein, aus dieser Bildung von Dibromnitroessigester für das Quecksilbersalz die Formel $COOC_2H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} NO_2 \\ \swarrow \\ Hg \end{smallmatrix}$ eines Nitromercuriessesters mit doppelt an Kohlenstoff gebundenem Quecksilber abzuleiten, wie es von K. A. Hofmann in der Oxydimercuriessigsäure, $COOH \cdot C(:Hg) \cdot HgOH$ ¹), und anderen Verbindungen angenommen wird. Aber einer solchen Formulirung würde die Leichtlöslichkeit unseres Salzes in Natronlauge und Ammoniak widersprechen. Diese

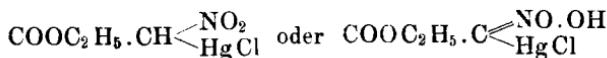
¹) Diese Berichte 32, 870 [1899].

müsste auf der Lösung der einen Quecksilber-Kohlenstoff-Bindung durch das Natron oder Ammoniak beruhen, was mit der Widerstandsfähigkeit solcher Bindungen gegen Alkalien, wie sie z. B. in der Oxydimercurredissigsäure zu Tage tritt, nicht übereinstimmen würde.

Danach kann für das Salz nur die Formel eines *Mercuri-aci-Nitroessigesteranhydrids*,



in Frage kommen, die es den *Mercuri-aci-Nitrophenolanhydriden* an die Seite stellt, von denen es sich aber unter anderem dadurch unterscheidet, dass das Quecksilber nicht im Fünf- oder Sechs-Ringe, sondern wie in den *Mercuriphenolanhydriden* von Dimroth in einem Vierringe steht. Die Anhydridformel lässt sich mit der Löslichkeit des Salzes in Alkalien und Säuren sowohl, als auch mit der Entstehung von Dibromessigester leicht vereinbaren. Für die Alkalilöslichkeit führt sie zur Annahme der Bildung eines den *Mercurihydrat-aci-Nitrophenol*-salzen von Hantzsch und Auld entsprechenden Natriumsalzes $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NO} \cdot \text{ONa} \\ \diagdown \text{HgOH} \end{array}$, für die Säurelöslichkeit eines *Mercurichlorid-Nitro- oder -aci-Nitroessigesters*,



Was die Bildung von Dibromessigester betrifft, so tritt hierbei das der Metall-Sauerstoff-Bindung entsprechende Brom offenbar in derselben Weise an den Kohlenstoff, wie z. B. bei der Bildung von Bromnitromethan aus Brom und Natrium-*aci*-Nitromethan.

Bemerkenswerth ist, dass aus Nitroäthannatrium und Quecksilberchlorid kein dem *Mercuri-aci* Nitroessigesteranhydrid entsprechendes Salz, sondern ein Nitroäthan-quecksilberchlorid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{NHgCl}$, entsteht¹⁾. Auch dieses Salz löst sich, wie wir uns überzeugt haben, in verdünnter Natronlauge auf²⁾, und liefert mit Jodkalium kein Jod-quecksilber, sondern ein gelbes, im Ueberschuss lösliches Salz, vermutlich $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{NHgJ}$; es stellt also im Gegensatz zu der Nef'schen Auffassung³⁾ gleichfalls eine Quecksilber-Kohlenstoff-Verbindung dar, offenbar von der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{NO}_2 \\ \diagdown \text{HgCl} \end{array}$. Ob aus Ammonium-*aci*-

¹⁾ V. Meyer, Ann. d. Chem. 171, 1.

²⁾ Verdünntes Ammoniak erzeugt in der Kälte langsam, beim Kochen rasch eine gelbe, in Wasser unlösliche Verbindung; mit Schwefelammonium fällt ziemlich rasch *Mercurisulfid*.

³⁾ Ann. d. Chem. 280, 263 [1894].

Nitroessigester eine analoge Verbindung als nicht fassbares Zwischenproduct entsteht, welches sofort unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in Mercuri-*aci*-Nitroessigesteranhydrid übergeht, lässt sich nicht ohne weiteres entscheiden.

Hrn. W. Neovius sprechen wir für seine Beteiligung an der Bearbeitung des Dibromnitroessigesters unseren besten Dank aus.

305. **Hugo Kauffmann:**
Constitution und Körperfarbe von Nitrophenolen.

(Eingegangen am 4. Mai 1906; mitgetheilt in der Sitzung am 14. Mai von Hrn. O. Diels.)

In einer vor kurzem in diesen Berichten veröffentlichten Arbeit¹⁾ gleichen Themas wendet sich A. Hantzsch gegen die in der Farbenchemie entwickelte Anschauung von der Wirkungsweise der Auxochrome. Obgleich sofort in Angriff genommene Versuche noch nicht abgeschlossen sind, möchte ich, um jeden Zweifel über die Berechtigung der Auxochromtheorie zu begegnen, jetzt schon mit dem inzwischen gesammelten Material hervortreten. Um Irrthümer zu vermeiden, sei kurz definiert, was ich unter Auxochrom- und unter Chinon-Theorie verstehe.

Die Chinon-Theorie nimmt an, dass die wahren Benzolderivate farblos sind und erst durch den Uebergang in Stoffe von chinoïder Constitution Farbe erlangen. Diese Theorie stützt sich einerseits auf die Thatsache, dass echte Chinoïde gefärbt sind, und andererseits auf den von Hantzsch erbrachten, meiner Ansicht nach überschätzten Nachweis von der Existenzmöglichkeit stark gefärbter *aci*-Ester einiger Nitrophenole.

Die Auxochrom-Theorie dagegen vertritt die Anschauung, dass die Einführung von Auxochromen in ein Chromogen den Zustand²⁾ des Benzolringes je nach dem Wirkungsgrad des Auxochroms mehr oder weniger stark verschiebt, und zwar nach der Richtung hin, in welcher der Ring sich an der Farbgebung kräftiger mitbeteiligen kann. Der Benzolring ist nach dieser Auffassung kein starrer, todter und unveränderlicher Ballast, sondern ein äusserst empfindliches Gebilde, das sofort schon auf die leiseste Veränderung hin mit einem kleineren oder grösseren Wechsel seiner Eigenschaften antwortet.

¹⁾ Diese Berichte 39, 1084 [1906].

²⁾ Vergl. diese Berichte 33, 1725 [1900]; 34, 682 [1901].