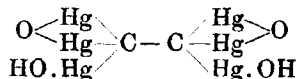


621. Julius Sand und Fritz Singer:
Mercuriacetat und Essigsäureanhydrid.

[Mittheilung aus dem chemischen Laborat. der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

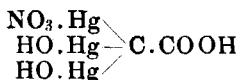
(Eingegangen am 24. October 1903.)

K. A. Hofmann¹⁾ hat vor einigen Jahren durch Kochen einer äthylalkoholischen Lösung von Aetzkali mit gelbem Quecksilberoxyd eine äusserst explosive Substanz, das Oxymercarbid der Formel



dargestellt.

Hofmann wies nach, dass die Bildung dieses Brisanzkörpers aus Aethylalkohol über ein Zwischenproduct²⁾, eine triquecksilbersubstituirte Essigsäure, verläuft. Dieses Zwischenproduct, entstanden durch Mercurirung oxydativ gebildeter Essigsäure, wurde in Form eines basischen Nitrates der Zusammensetzung



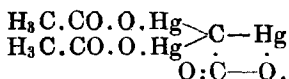
isolirt.

Es ist nun vielleicht von Interesse, dass aus Essigsäure noch eine andere, äusserst heftig explodirende Quecksilberverbindung dargestellt werden kann, die vom Hofmann'schen Oxymercarbid vollkommen verschieden ist.

Trocknes Mercuriacetat wird auf dem Wasserbade mit frisch fractionirtem Essigsäureanhydrid³⁾ erhitzt. Es findet zunächst eine theilweise Lösung des Acetates statt, bereits nach einer halben Stunde aber beginnt die Ausscheidung einer mikrokrystallinen Substanz. Es gehen dann neue Mengen von Mercuriacetat in Lösung; schliesslich besteht die Reaktionsmasse aus einem voluminösen Brei des Quecksilbersubstitutionsproductes. Die Reaction ist beendet, wenn eine Probe der Reaktionsmasse von Kalilauge nicht mehr gelb gefärbt wird.

Das Reactionsproduct wird abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure und Alkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die Substanz ist aufzufassen als ein inneres Salz einer triquecksilbersubstituirten Essigsäure von der Zusammensetzung



¹⁾ Diese Berichte 31, 1904 [1898]. ²⁾ Diese Berichte 33, 1335 [1900]

³⁾ Fungiert vielleicht nur als Lösungsmittel.

0.2566 g Sbst.: 0.0894 g CO₂, 0.0223 g H₂O. — 0.1918 g Sbst.: 0.1712 g HgS. — 0.2573 g Sbst.: 0.0885 g CO₂, 0.0227 g H₂O. — 0.2395 g Sbst.: 0.2135 g HgS.

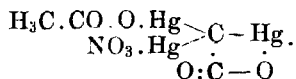
C₆H₆O₆Hg₃. Ber. C 9.30, H 0.78, Hg 77.52.

Gef. » 9.50, 9.38, » 1.01, 0.97, » 76.94, 76.85.

Die Substanz ist in organischen Solventien unlöslich, unter Zersetzung löslich in Salzsäure und wässrigem Cyankalium, unzersetzt löslich in kalter, 20 procentiger Salpetersäure. Mit Kalilauge entsteht die freie Base, mit Jodkaliumlösung das entsprechende Jodid, beide farblos. Das Acetat ist nicht explosiv.

Ein Theil des Acetates wird in kalter, 20-procentiger Salpetersäure gelöst und die salpetersaure Lösung mit viel Wasser versetzt. Es fällt ein weisser Körper aus, der mit 2-procentiger Salpetersäure und schliesslich mit Alkohol gewaschen wird.

Die Substanz ist kein Dinitrat, sondern ein Nitratacetat der Zusammensetzung



Das Nitratacetat enthält wahrscheinlich eine Verunreinigung von basischem Mercurinitrat, wie die Analysenzahlen zeigen.

0.1248 g Sbst.: 0.1106 g Hg. — 0.3322 g Sbst.: 6.45 cem N (9.5°, 725 mm). — 0.2785 g Sbst.: 0.0568 g CO₂, 0.0173 g H₂O.

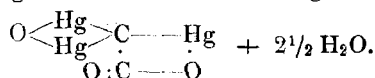
C₄H₅O₇NHg₃. Ber. C 6.18, H 0.4, N 1.80, Hg 77.2.

Gef. » 5.57, » 0.7, » 2.23, » 76.4.

Die Substanz ist nicht explosiv, die Löslichkeitsverhältnisse und die Reactionen mit Kalilauge und Jodkalium sind die gleichen wie beim Diacetat. Das Nitratacetat wird durch warme, starke Salpetersäure vollkommen zerstört.

Zur Darstellung der freien Base wird das Diacetat in der Kälte mit 10-procentiger Kalilauge digerirt, die Substanz abgesaugt, auf der Nutsche mit verdünnter Kalilauge, schliesslich mit Wasser und Alkohol gewaschen und auf Thon an der Luft getrocknet. Das trockne, weisse Pulver explodirt beim Erhitzen auf 200° mit der grössten Heftigkeit, die Detonation zeigt denselben hellen und scharfen Klang, wie die des Hofmann'schen Mercarbides. Zum Unterschiede von der letzteren explosiven Substanz ist unsere Verbindung farblos und in 20-procentiger, kalter Salzsäure und in Cyankalium glatt löslich. Die Explosion der neuen Substanz erfolgt um so heftiger, je reiner sie ist.

Die Verbindung hat die Zusammensetzung

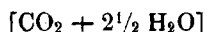


0.2596 g Sbst.: 0.2525 g HgS. — 0.1834 g Sbst.: 0.0240 g CO₂, 0.0134 g H₂O¹⁾. — 0.3090 g Sbst.: 0.2980 g HgS.

C₂Hg₃O₃ + 2½ H₂O. Ber. C 3.35, H 0.7, Hg 83.68.

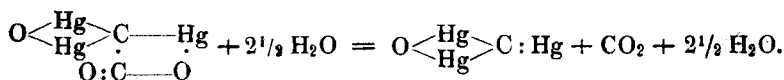
Gef. » 3.57, » 0.82, » 83.14, 83.83.

Erhitzt man die weisse Substanz im Trockenschranke vorsichtig auf 160°, so entweichen Wasser und ein Molekül Kohlensäure. Der Gewichtsverlust betrug 12.29 pCt., während für



sich 13.0 pCt. berechnen.

Dies deutet darauf hin, dass beim Erhitzen auf 160° ein Methan-derivat entsteht, dem eigentlich erst die explosiven Eigenschaften zukommen:



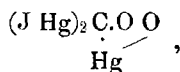
Zum Schlosse sei ein Beweis dafür erbracht, dass die weisse Base [C₂Hg₃O₃ + 2½ H₂O] sich thatsächlich von der Essigsäure ableitet. 14 g der freien Base werden durch Schütteln mit warmem Wasser und Natriumamalgam²⁾ reducirt. Bei dieser Reaction wird das am Kohlenstoff sitzende Quecksilber als Metall entfernt und durch Wasserstoff ersetzt. Die Reduction ist nach zwei Stunden beendigt, die alkalische Lösung wird dann mit Kohlensäure gesättigt und eingedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgekocht und das Filtrat eingedampft. Die zurückbleibende Substanz (1 g) wird in wenig Wasser gelöst und mit einer concentrirten Lösung von Silbernitrat versetzt. Der entstehende Niederschlag wird aus siedendem Wasser umkrystallisirt, wobei man die charakteristischen Nadeln des Silberacetates erhält.

0.1490 g Sbst.: 0.094 g Ag.

C₂H₃O₂ Ag. Ber. Ag 64.67. Gef. Ag 64.43.

Es sei bemerkt, dass die zur Reduction verwendete Base analysenrein war und an Kalilauge Essigsäure nicht mehr abgab.

Eine andere Menge Base, C₂Hg₃O₃ + 2½ H₂O, wurde durch Digeriren mit Jodkaliumlösung in ein nicht analysirtes Jodid, wahrscheinlich



übergeführt.

Diese Substanz wurde zur Entquecksilberung mit der berechneten Menge Jod (1:7) in Alkohol erhitzt. Nach einiger Zeit ist alles Jodid in Lösung gegangen, die Lösung wird verdampft und der Rückstand

¹⁾ Die Verbrennung verläuft sehr glatt.

²⁾ Diese Berichte **35**, 3172 [1902].

mit concentrirter Jodkaliumlösung behandelt, um das Jodquecksilber zu entfernen. Das Ungelöste zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin den Schmelzpunkt und den Geruch des Jodoforms, das durch Zerfall der zunächst gebildeten Trijodessigsäure entstanden war.

622. R. Scholl: Berichtigung.

(Eingegangen am 29. October 1903.)

In meiner in diesen Berichten 36, 3410 [1903] erschienenen Mittheilung »Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren« findet sich auf Seite 3415 folgender Satz: »Ein solches, an den Chinonen bekanntes Verhalten — Umwandlung des Anthrachinonazins durch Ammoniak und Anilin in Amido- und Anilido-Dihydroanthrachinonazin, durch concentrirte Salzsäure in Chlordihydroanthrachinonazin — war bisher auf dem Azingebiete nicht beobachtet oder wenigstens in seiner allgemeinen Bedeutung nicht erkannt worden.« Ich habe dazu berichtend zu bemerken, dass Hinsberg, Ann. d. Chem. 319, 258 [1901], schon einige Azine beschrieben hat, die sich gegen Anilin und concentrirte Salzsäure wie Chinone verhalten, auch gewisse Vorstellungen über die theoretische Bedeutung dieses Verhaltens dort entwickelt hat.

Aus der auf Seite 3414 meiner Mittheilung befindlichen Fussnote 1) »Claus, Ann. d. Chem. 168, 8 [1873]; Hinsberg, Garfunkel, Ann. d. Chem. 292, 264 [1896]. Die Bildung solcher Azhydrine scheint für die Verbindungen der Azin- und Chinoxalin-Reihe charakteristisch zu sein«, ist nicht klar ersichtlich, dass die Bemerkung über Azhydrine dem Sinne nach ein Citat aus der davor angeführten Abhandlung von Hinsberg und Garfunkel ist, was ich hiermit ausser Zweifel stelle.

623. C. Harries: Berichtigung.

(Eingegangen am 29. October 1903.)

In meiner Abhandlung in diesen Berichten 36, 204 [1903] habe ich auf eine Differenz hingewiesen, die zwischen dem Schmelzpunkt des Aethylanilinoxalates nach meiner Bestimmung und nach derjenigen der HHrn. Hoogewerff und van Dorp, Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas 6, 373, Ann. [1887] besteht. Wie mich Hr. Prof. van Dorp freundlichst benachrichtigte, beruht dies auf einem Missverständniss, da er seinerzeit nicht Aethylanilinoxalat, sondern das isomere Phenyläthylaminooxalat untersucht hat. Im Beilstein ist irrtümlich das Phenyläthylaminooxalat als Aethylanilinoxalat aufgeführt worden, und auch Richter hat keine Berichtigung gebracht. So ist mir der wahre Sachverhalt entgangen.