

und mit verdünntem kaltem Alkohol gewaschen wurde, verwandelte sie sich in ein bräunliches, krystallinisches Pulver, das durch Krystallisation aus Toluol, zweckmäßig unter Zusatz von Petroläther, leicht weiter gereinigt werden konnte. Wir bekamen so schließlich schöne, schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 131°.

0.1222 g Sbst.: 0.3449 g CO<sub>2</sub>, 0.0648 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 76.94, H 5.70.

Gef. » 76.97, » 5.93.

Wenn man das Diacetylmethylcarbazol mit der zehnfachen Menge verdünnter Schwefelsäure, der das gleiche Volumen Alkohol hinzugefügt ist, einige Zeit erwärmt, wird die am Stickstoff haftende Acetylgruppe abgespalten. Es resultiert

*C*-Acetyl-3-methyl-carbazol, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ON [XII],

das sich aus erkaltendem Toluol in weißlichen, gegen 200° schmelzenden Krystallwarzen abscheidet.

0.1210 g Sbst.: 0.3568 g CO<sub>2</sub>, 0.0640 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ON. Ber. C 80.67, H 5.87.

Gef. » 80.42, » 5.92.

Durch Verschmelzen mit der zehnfachen Menge Kaliumhydroxyd endlich liefert die Diacetylverbindung

3-Methyl-carbazol-*C*-carbonsäure, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N [XIII].

farblose Krystallschuppen (aus verdünntem Alkohol), die sich von etwa 220° an allmählich dunkel färben und sich bei 265° verflüssigen.

0.1284 g Sbst.: 0.3510 g CO<sub>2</sub>, 0.0596 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 74.63, H 4.92.

Gef. » 74.55, » 5.19.

## 57. Emil Fischer: Über $\beta$ -Quecksilber-dipropionsäure.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. Januar 1907.)

Trotz der großen Zahl von organischen Quecksilberverbindungen, die in neuerer Zeit namentlich durch die Untersuchungen von K. A. Hofmann, J. Sand, E. Biilmann, O. Dimroth bekannt geworden sind, fehlen noch die Derivate der Fettsäuren, welche den Quecksilberdialkylen oder der von L. Pesci<sup>1)</sup> auf eigentümliche Weise gewonnenen *o*-Mercuriodibenzoessäure entsprechen. Diese Lücke wird ausgefüllt durch nachfolgende Beschreibung der Quecksilberdipropionsäure. Ihr

<sup>1)</sup> Chem. Zentralblatt 1901, II, 108.

Ester entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf  $\beta$ -Jodpropionsäureester und wird durch kalte Alkalien leicht verseift. Die freie Säure ist ein schön krystallisierender Körper, dessen Eigenschaften in voller Übereinstimmung mit der Formel



stehen.

Für die Bereitung des Esters löst man 10 g  $\beta$ -Jodpropionsäureäthylester in dem doppelten Volumen reinem Äther, der über Natrium getrocknet ist, kühlt in einem Gemisch von Salz und Eis und trägt unter starkem Schütteln in kleinen Portionen 220 g Natriumamalgam von 0.5 % Gehalt (1.1 Mol. Na) im Laufe von etwa 30 Minuten ein. Erwärmung der Masse ist zu vermeiden. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit der Maschine geschüttelt. Bald nach dem Eintragen des Amalgams beginnt die Abscheidung von Jodnatrium, das zuletzt die Flüssigkeit breiartig erfüllt. Der Quecksilberdipropionester bleibt in der ätherischen Lösung. Da diese schwer zu filtrieren ist, so versetzt man mit Wasser, um das Jodnatrium zu lösen, und fügt noch mehr Äther hinzu, um die Flüssigkeitsschichten bequemer trennen zu können. Der hierfür benutzte Äther muß aber auch durch Trocknen über Natrium oder Schütteln mit einer verdünnten Lösung von Natriumsulfit von Superoxyd befreit sein, weil dieses auf Jodnatrium einwirkt und das frei werdende Jod die Quecksilberverbindung angreift. Beim Verdampfen des Äthers unter vermindertem Druck bleibt ein gelbliches Öl von sehr unangenehmem Geruch, das bisher nicht krystallisiert erhalten wurde. Zur Verseifung wird es mit 70 ccm *n*-Natronlauge bis zur klaren Lösung stark geschüttelt. Das dauert bei 15—20° etwa 7—8 Stunden und bei Bruttemperatur 4—5 Stunden. Kühlt man nun die Flüssigkeit auf 0° und versetzt mit 16 ccm 5-fachnorm. Schwefelsäure, so scheidet sich die Quecksilberdipropionsäure langsam in farblosen Krystallen ab. Sie wird nach 1-stündigem Stehen in Eiswasser abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug im besten Falle 2.1 g oder 27 % der Theorie. Einmaliges Umkrystallisieren aus der 20-fachen Menge heißem Wasser, wobei aber längeres Erwärmen zu vermeiden ist, genügt zur völligen Reinigung. Die Analyse, zu der das Präparat im Vakuum über Phosphorperoxyd getrocknet war, wurde nach dem Verfahren von Frankland und Duppa<sup>1)</sup> ausgeführt.

0.3116 g Sbst.: 0.240 g CO<sub>2</sub>, 0.0817 g H<sub>2</sub>O und 0.1796 g Hg.

HgC<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (346.4). Ber. C 20.78, H 2.91, Hg 57.82.

Gef. » 21.00, » 2.93, » 57.64.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **130**, 107.

Die Verbindung schmilzt unter Graufärbung bei 147—148° (korr. 148.5—149.5°). Sielkrystallisiert aus warmem Wasser in feinen, farblosen und ganz geruchlosen Prismen. In warmem Alkohol ist sie leicht, in heißem Essigäther und Aceton ziemlich leicht und in Äther oder Chloroform schwer löslich.

Bei Anwendung von Phenolphthalein als Indicator braucht sie fast genau 2 Mol. Natronlauge zur Neutralisation.

Die verdünnte kalte Lösung des Natriumsalzes gibt mit Kupfersulfat einen blaßblauen Niederschlag und mit Bleinitrat eine weiße Fällung, die sich aber im Überschuß des Nitrats löst.

Silbersalz,  $\text{Hg}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Ag})_2$ . Es fällt als farbloser, amorpher Niederschlag aus, wenn man die neutrale, verdünnte Lösung des Natriumsalzes mit einem geringen Überschuß von Silbernitrat versetzt. Für die Analyse wurde es sorgfältig mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

0.1968 g Sbst. gaben beim Glühen 0.0754 g Ag.

$\text{HgC}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Ag}_2$  (560.3). Ber. Ag 38.53. Gef. Ag 38.31.

Die Quecksilberdipropionsäure wird von Halogenen und starken Säuren rasch zersetzt. Ihre warme alkoholische Lösung entfärbt Jod sofort und in großer Menge. Wird ein Überschuß von Jod angewandt, so bildet sich Quecksilberjodid, das auf Zusatz von Wasser ausfällt. Erhitzt man Quecksilberdipropionsäure mit sehr wenig Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.51) rasch bis zum Sieden, so löst sie sich leicht, und beim sofortigen Abkühlen fällt ein neuer krystallinischer Körper aus, der vielleicht die Bromquecksilberpropionsäure ist, aber nicht analysiert wurde. Beim längeren Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure entsteht aber gewöhnliches Quecksilbersalz, das man leicht an der Schwärzung mit Schwefelammonium erkennen kann.

Wird die wäßrige Lösung der Quecksilberdipropionsäure in gelinder Wärme mit einer Auflösung von Jod in Jodkalium versetzt, so fällt ein dunkler, krystallinischer Niederschlag aus, der sich wie ein Perjodid verhält.

Die Quecksilberdipropionsäure ist im Vergleich zu den gewöhnlichen Quecksilbersalzen sehr wenig giftig. Ich verdanke Hrn. Prof. J. von Mering in Halle darüber folgende Mitteilung: Ein mittelgroßer Hund zeigte nach innerlicher Darreichung von 1 g gar keine Vergiftungserscheinungen. Ein anderer kleiner Hund erhielt im Laufe von 20 Tagen 14 subcutane Einspritzungen von je 0.04 g ohne sichtbare Wirkung. Andererseits scheint das Präparat aber auch bei sekundärer Lues trotz öfter wiederholter subcutaner Injektionen von je 0.02—0.04 g keine Besserung herbeizuführen.

Zersetzung durch Wasser. Wird die Lösung der Quecksilberdipropionsäure in der 10-fachen Menge Wasser auf 100° erhitzt,

so beginnt schon nach 10—15 Minuten die Abscheidung eines schweren farblosen, krystallinischen Körpers. Nach 1½ Stunden ist die Zersetzung beendet. Die Ausbeute betrug etwa 60 % der angewandten Säure. Aus der Mutterlauge schied sich beim längeren Stehen noch eine kleine Menge, etwa 5 %, ab.

Für die Analyse wurde das Produkt direkt nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure verwandt.

0.4323 g Sbst.: 0.2084 g CO<sub>2</sub>, 0.0584 g H<sub>2</sub>O, 0.3177 g Hg. — 0.1810 g Sbst.: 0.1552 g HgS.

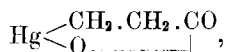
HgC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (272.3). Ber. C 13.22, H 1.48, Hg 73.56.

Gef. » 13.15, » 1.51, » 73.49, 73.88.

Die Verbindung entsteht mithin nach der Gleichung



In der Tat ist die frei werdende Propionsäure am Geruch während der Operation leicht zu erkennen. Falls die Formel nicht verdoppelt werden muß, worüber ich keine Versuche angestellt habe, könnte man sie folgendermaßen auflösen:



und die Verbindung als Oxyquecksilberpropionsäureanhydrid bezeichnen. Sie ist offenbar das Analogon des von Pesci dargestellten *o*-Oxymercuriobenzoessäureanhydrids<sup>1)</sup>.

Die Propionsäureverbindung ist in Wasser und in den gewöhnlichen organischen Solventien gar nicht oder sehr schwer löslich. Sie löst sich aber leicht in Alkalien und beim gelinden Erwärmen auch in verdünnten Mineralsäuren. Im Capillarrohr färbt sie sich gegen 190° grau und zersetzt sich bei höherer Temperatur immer stärker, wobei schließlich Quecksilber abgeschieden wird.

Wie weit obige Synthese zur Darstellung anderer Quecksilberfett-säuren brauchbar ist, kann ich nicht sagen, da einige vorläufige Versuche mit Jodessigester und  $\alpha$ -Jodpropionsäureester kein gutes Resultat gaben.

Bei diesen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. S. Hilpert unterstützt worden, wofür ich ihm auch hier besten Dank sage.

<sup>1)</sup> Chem. Zentralblatt 1900, I, 1097.