

Seite häufiger geschehen, an Stelle der Estersäure die durch Verseifung erhaltene Diphenylitaconsäure zu verestern, so ist die Ausbeute an Diäthylester weit geringer, es ist daher dieses zweite Verfahren sehr zu widerraten.

177. Walter Schoeller, Walther Schrauth und Paul Goldacker: Synthese von mercurierten α -Anilido-fettsäuren.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. Mai 1911.)

Während Dimroths¹⁾ systematische Untersuchungen auf dem Gebiet der organischen Quecksilberverbindungen zu der Erkenntnis führten, daß »aromatische Substanzen ebenso allgemein wie sie nitrirbar, bromierbar, sulfurierbar usw. sind, auch mercuriert werden können«, blieb aus den älteren Untersuchungen Pescis²⁾ die Tatsache bestehen, daß aromatische Amine besonders leicht der Substituierung durch Quecksilber zugänglich sind, ohne daß der feinere Mechanismus dieses Vorganges bisher näher untersucht worden wäre.

Welche Rolle nun die Amidogruppe bei der Einführung des Quecksilbers in den Benzolkern spielt, glaubten wir dadurch am geeignetsten feststellen zu können, daß wir ihre Basizität durch Einführung verschiedener saurer Gruppen stufenweise herabsetzten, wie dies bei den α -Anilidofettsäuren der Fall ist. Da wir aber nach allen bisherigen Erfahrungen bei Verwendung der freien Carbonsäuren nicht erwarten konnten, krystallinische Produkte zu erhalten, gingen wir von ihren Estern aus und mercurierten diese durch Einwirkung von Quecksilberacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, wobei wir in der Tat zu wohlkrystallisierten Verbindungen gelangten.

Ausgehend von dem Anilido-essigsäure-äthylester verwandten wir noch die Ester der α -Anilido-propionsäure, -buttersäure, sowie der -isovaleriansäure, und es zeigte sich hierbei sehr deutlich, wie mit abnehmender Acidität der Säure die Fähigkeit der Anilidogruppe, Quecksilber aufzunehmen, wuchs.

Denn während der Phenylglycin-äthylester nur mit einem Molekül Quecksilberacetat reagierte und wir bei Verwendung des α -Anilido-propionsäure-äthylesters ein Mono- und ein Disubstitutionsprodukt erhalten konnten, reagierte von den höheren Homologen, dem α -Anilido-buttersäure- sowie α -Anilido-isovaleriansäure-äthylester, nur die Hälfte

¹⁾ B. 35, 2032 [1902]. ²⁾ Z. a. Ch. 15, 208 [1897].

der angewandten Menge unter Bildung von Disubstitutionsprodukten, wenn man sie zu gleichen Molekülen mit Quecksilberacetat in Reaktion brachte.

Durch Verseifen der Ester und Fällen mit Schwefelsäure konnten wir leicht die entsprechenden Oxyquecksilber- α -anilido-fettsäureanhydride erhalten, welche in ihren Eigenschaften durchaus den bereits bekannten Oxyquecksilber-carbonsäureanhydriden ¹⁾ gleichen. Es sei ferner noch bemerkt, daß die hier beschriebenen Verbindungen mit Ausnahme des Phenylglycinesters sämtlich ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, ihre Spaltung in die aktiven Komponenten ist für später in Aussicht genommen.

Der Phenylglycin-äthylester wurde in der von Bischoff und Hausdörfer ²⁾ beschriebenen Weise durch Erhitzen von einem Molekül Chloroessigsäureester mit zwei Molekülen Anilin auf dem Wasserbade dargestellt. Beim Aufnehmen mit heißem Wasser scheidet sich der Ester ölig ab und erstarrt beim Erkalten. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde er rein (Schmp. 58°) erhalten.

Acetatquecksilber-phenylglycin-äthylester,
 $\text{CH}_3\text{CO.O.Hg.C}_6\text{H}_4\text{.NH.CH}_2\text{.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

10 g des reinen Phenylglycinesters werden in 50 ccm Methylalkohol gelöst und unter Umrühren mit einer Lösung von 20 g (17.8 g = 1 Mol.) Quecksilberacetat in 50 ccm Wasser versetzt. Beim Zusammengeben der klaren Lösungen erfolgt Trübung und Abscheidung eines gelblichen Öles, welches bei weiterem Umrühren verschwindet; eventuell wird noch eine geringe Menge Methylalkohol hinzugefügt. Nach 10—15 Minuten sind keine Quecksilberionen mehr in der Flüssigkeit nachweisbar. Kühlt man dann in einer Kältemischung unter Reiben mit dem Glasstab, so fällt ein dichter, weißer bis weißlichgelber, krystallinischer Niederschlag aus, dessen Menge sich bei längerem Stehen vermehrt. Nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank ist die Hauptmenge ausgefallen.

Sie wurde nach dem Absaugen zur Entfernung der bei der Reaktion abgespaltenen Essigsäure mit kaltem Wasser gewaschen. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure 20 g oder 82 % der Theorie.

Aus der Mutterlauge scheiden sich bei längerem Stehen noch geringe Mengen eines unreinen, nicht weiter verwerteten Produktes ab.

Zur Reinigung wurde das Rohprodukt aus Chloroform umkrystallisiert. Nach zweimaligem Umkrystallisieren war es analysenrein. Getrocknet wurde es nach scharfem Absaugen des Lösungsmittels im Trockenschrank bei 60°.

¹⁾ B. 35, 2870 [1902]. ²⁾ B. 25, 2270 [1892].

0.3199 g Sbst.: 0.3861 g CO₂, 0.0944 g H₂O. — 0.3685 g Sbst.: 10.5 ccm N (17°, 760 mm). — 0.2203 g Sbst.: 0.1167 g HgS.

C₁₂H₁₅O₄NHg (437.12). Ber. C 32.94, H 3.46, N 3.21, Hg 45.75.
Gef. » 32.92, » 3.30, » 3.32, » 45.65.

Der Analyse nach erweist sich der Körper als ein Phenylglycin-äthylester, in dessen Benzolkern ein Wasserstoffatom durch den einwertigen Acetatquecksilberrest CH₃CO.O.Hg. ersetzt ist, in Analogie zu den von Dimroth und Pesci hergestellten mercurierten Anilinderivaten.

Im Capillarrohr erhitzt, wird der Ester bei 128° (korr. 129°) weich und schmilzt bei 131° (korr. 132°) zu einer gelblichen Flüssigkeit. Er löst sich leicht in organischen Solvenzien wie Methyl- und Äthylalkohol, Essigäther und besonders in siedendem Chloroform, aus welchem er sich bei vorsichtigem Abkühlen in kleinen, tafelförmigen Krystallen abscheidet.

Auch in kochendem Wasser ist er löslich und kommt beim Erkalten als feine, weiße Suspension heraus, welche sich allmählich als gelbliches Öl absetzt.

Beim Trocknen des Körpers ist Vorsicht notwendig. Haften ihm nämlich nur Spuren des Lösungsmittels an, so verträgt er ohne jegliche Veränderung eine Temperatur von 60°. Ist indessen mehr Chloroform festgehalten, was namentlich bei der Herstellung größerer Mengen in Betracht kommt, so kann es eintreten, daß das rein weiße Produkt selbst beim Trocknen bei nur 37° teilweise zu einer gelben Masse verschmiert.

Durch zweistündiges Schütteln des Esters mit der berechneten Menge Brom oder Jod in wäßriger Lösung von überschüssigem Halogenalkali gelingt es, das Quecksilber durch Halogen zu ersetzen.

Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte der weiße, in Nadeln krystallisierende Bromphenyl-glycinäthylester den Schmp. 82—83°.

Der entsprechend erhaltene Jodester krystallisiert in grauweißen Blättchen und schmilzt nach dreimaligem Umlösen aus Alkohol bei 86—87°.

Da der von Dennstedt¹⁾ dargestellte Bromphenylglycin-äthylester vom Schmp. 95—96° als *para*-Substitutionsprodukt identifiziert ist, und da andererseits nach den Untersuchungen Dimroths bei der Mercurierung aromatischer Verbindungen die Amidogruppe in *para*- oder *ortho*-, die Carboxylgruppe stets in die *ortho*-Stellung dirigiert, so darf man wohl mit Recht annehmen, daß die oben beschriebenen

¹⁾ B. 13, 238 [1880].

Halogenphenyl-glycinester einem *ortho*-substituierten Quecksilberphenyl-glycinester entsprechen.

Chlorquecksilber-phenylglycinester,
 $\text{ClHg} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

2 g des Acetats werden in ungefähr 30 ccm Alkohol gelöst und diese Lösung mit der berechneten Menge Natriumchlorid (0.26 g), in Wasser gelöst, versetzt. Zur Vervollständigung der Fällung wird mit Wasser stark verdünnt.

Der Chlorester fällt in feinen, mit bloßem Auge erkennbaren Nadelchen aus.

Er löst sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, besonders leicht in Essigäther. Einmal aus Methylalkohol umkrystallisiert, kann er ohne Veränderung im Dampfschrank getrocknet werden.

Der Ester sintert bei 149° (korr. 150.5°) und schmilzt bei 151° (korr. 152.5°). Über den Schmelzpunkt erhitzt, wird er allmählich fest und zersetzt sich dann erst wieder weit über 200°. Aus Essigäther wurde er in rhombischen Tafeln erhalten.

Zur Analyse war der zweimal aus Methylalkohol umkrystallisierte Ester im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2474 g Sbst.: 6.8 ccm N (20°, 759 mm). — 0.1964 g Sbst.: 0.0706 g AgCl. — 0.1839 g Sbst.: 0.1031 g HgS.

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NClHg}$ (413.55). Ber. N 3.39, Cl 8.57, Hg 48.36.
 Gef. > 3.15, > 8.89, > 48.31.

Das Bromid des Esters wurde in analoger Weise erhalten.

Aus sehr wenig Essigäther, in dem es spielend löslich ist, krystallisiert es in rhombischen Tafeln.

Im Capillarrohr erhitzt, sintert es bei 144° und schmilzt bei 146° (korr. 147.5°).

Zur Analyse war wieder im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1219 g Sbst.: 0.0506 g AgBr. — 0.1834 g Sbst.: 0.0936 g HgS.

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NBrHg}$ (458.1). Ber. Br 17.46, Hg 43.67.
 Gef. > 17.66, > 43.98.

Das analog erhaltene Jodid des Esters wurde durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol in Form von glänzenden Blättchen rein erhalten.

Es sintert im Capillarrohr bei 136—137° (korr. 137—138°) und schmilzt unscharf bei 138—139° (korr. 139—140°).

0.1978 g Sbst.: 0.0912 g HgS.

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NJHg}$ (505.1). Ber. Hg 39.60. Gef. Hg 39.73.

Oxyquecksilber-phenylglycin-anhydrid, $\text{Hg}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO}$.

4 g Acetatquecksilber-phenylglycinester werden fein gepulvert und in 100 ccm Wasser aufgeschlämmt. Auf Zusatz von 12 ccm *n*-Natronlauge ($1\frac{1}{4}$ Mol.) tritt selbst beim Erhitzen nur eine hellgelbe Färbung des Acetates, doch keine Lösung ein (Oxyquecksilberphenylglycinester); erst nach Zusatz eines weiteren Moleküls Natronlauge erfolgt bei kurzem Kochen (1—2 Minuten) die Verseifung. Beim Ansäuern der filtrierten Lösung mit 12 ccm *n*-Schwefelsäure ($1\frac{1}{4}$ Mol.) fällt das Anhydrid als reinweißer amorpher Niederschlag aus, der sich bald klar absetzt. Ein Überschuß von Schwefelsäure ist sorgfältig zu vermeiden, da das Anhydrid darin löslich ist. Der Niederschlag wird durch Dekantieren von der Mutterlauge befreit und bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-Reaktion mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute entspricht mit 2.9 g 91 % der Theorie.

War die Mercurierung mit einem analysenreinen Phenylglycinester durchgeführt, so ist das entstandene Rohprodukt nach sorgfältigem Auswaschen direkt für die Verseifung geeignet, so daß die durch Umkrystallisieren des mercurierten Esters entstehenden, meist nicht unbedeutlichen Verluste vermieden werden.

Im Capillarrohr erhitzt, zersetzt sich das Anhydrid bei 223° (korr. 228°). Zur Analyse war im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2756 g Sbst.: 0.2819 g CO_2 , 0.0454 g H_2O . — 0.2345 g Sbst.: 8.4 ccm N (16° , 748 mm). — 0.2575 g Sbst.: 0.1708 g HgS.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$ (349.1). Ber. C 27.50, H 2.02, N 4.01, Hg 57.30.
Gef. » 27.90, » 1.84, » 4.12, » 57.16.

Das Anhydrid löst sich in der berechneten Menge *n*-Alkali mit alkalischer Reaktion und gibt dann mit verschiedenen Metallsalzen Niederschläge; so ein weißes Bleisalz, ein lichtgrünes Kupfersalz, ein gelbbraunes Eisensalz, ein weißes Calciumsalz, ein weißlich-gelbes Silbersalz, das sich am Lichte dunkelbraun färbt, ein gelbgrünes Quecksilbersalz und ein hellgelbes Platinsalz.

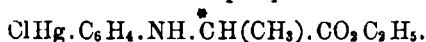
Von diesen wurde das Kupfersalz von der Formel $(\text{HO}\cdot\text{Hg}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2)_2\text{Cu}$ nach dem Auswaschen bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-Reaktion im Dampfschrank zur Analyse getrocknet.

Die Analyse wurde ausgeführt durch Abrauchen der Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure und Glühen über dem Teclubrenner.

0.3581 g Sbst.: 0.0352 g CuO .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2\text{CuHg}_2$ (795.8). Ber. Cu 7.99. Gef. Cu 7.85.

Im Capillarrohr erhitzt, zersetzt es sich unscharf zwischen 190 — 194° (korr. 193 — 197°).

Chlorquecksilber- α -anilido-propionsäure-äthylester,

10 g α -Anilido-propionsäureäthylester, welchen wir nach den Angaben von Nastvogel¹⁾ darstellten (Sdp. 272°, 757 mm), werden in 20 ccm Methylalkohol gelöst und allmählich unter Umrühren zu einer Lösung von 16.5 g (1 Mol.) Quecksilberacetat in 45—50 ccm Wasser hinzugegeben.

Tritt nach dem Zusammengeben nicht völlige Lösung ein, so gibt man noch etwa 20 ccm Methylalkohol unter stetem Umrühren und Verreiben der öligen Tropfen dazu, bis diese völlig verschwunden sind. Nach Beendigung der Reaktion (ungefähr 20 Minuten) bringt man die Flüssigkeit in eine Kältemischung und läßt sie unter Reiben darin stehen, bis die halb ölige, halb krystallinische Masse durch und durch krystallinisch geworden ist. Zur Vervollständigung der Abscheidung blieb das Reaktionsgemisch über Nacht im Eisschrank stehen.

Die Menge des fast weißen Rohprodukts betrug 16.5 g oder 68% der Theorie.

Der Ester löst sich leicht, besonders beim Erwärmen in organischen Solvenzien wie Methyl- und Äthylalkohol, Essigäther und vor allem Chloroform, ohne sich indessen beim Abkühlen wieder auszuscheiden. Aus letzterem fällt er auf Zusatz von Petroläther als leicht gelbes Öl aus, welches nach etwa 12-stündigem Stehen im Eisschrank krystallinisch erstarrt. Versetzt man die heiße alkoholische Lösung des Esters mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, so scheidet er sich beim vorsichtigen Abkühlen zuletzt in der Kältemischung in stäbchenförmigen, fest am Glas haftenden Krystallen ab. Da dem Ester aber, wie sich im Verlauf der Untersuchung herausstellte, stets kleine Mengen des Di-acetatquecksilber- α -anilido-propionsäure-äthylesters beigemischt sind, ließ er sich auch durch wiederholtes Lösen und Fällen nicht rein erhalten, vielmehr zeigten die Analysen stets zu hohe Quecksilberwerte.

Ein besseres Resultat ließ sich von dem Chlorid des Esters erwarten, da wir schon bei dem mercurierten Phenylglycinester den günstigen Einfluß der ClHg-Gruppe auf das Krystallisationsvermögen beobachtet hatten. Man erhält das Chlorid am besten, wenn man die bei der Darstellung des Acetats beschriebene wäßrig-methylalkoholische Lösung in der Kälte tropfenweise unter Umrühren mit einem Molekül Chlornatrium in wäßriger Lösung versetzt; der dabei entstehende weiße Niederschlag krystallisiert aus 80-proz. Methyl- oder Äthylalkohol in mikroskopisch kleinen, zusammengewachsenen Nadeln vom Schmelzpunkt 164° (korr. 165.5°). In den üblichen organischen Lösungs-

¹⁾ B. 23, 2010 [1890].

mitteln ist er wenig löslich. Zur Analyse wurde nach sechsmaligem Umkrystallisieren im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2069 g Sbst. 0.2333 g CO₂, 0.0566 g H₂O. — 0.2388 g Sbst.: 7 ccm N (21°, 755 mm). — 0.2018 g Sbst.: 0.0686 g AgCl. — 0.1934 g Sbst.: 0.1067 g HgS. C₁₁H₂₄ON₂ClHg (427.6). Ber. C 30.87, H 3.30, N 3.28, Cl 8.29, Hg 46.78. Gef. » 30.75, » 3.06, » 3.33, » 8.41, » 47.54.

Diacetatquecksilber- α -anilido-propionsäure-äthylester,
 $(\text{CH}_3\text{CO.O.Hg})_2\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.CH}(\text{CH}_3)\text{.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Da die zu hohen Quecksilberwerte des Acetatquecksilber- α -anilido-propionsäure-esters darauf hinzuweisen schienen, daß neben dem Mono-Hg-Derivat stets auch ein Di-substitutionsprodukt entsteht, wurde der Ester mit zwei Molekülen Quecksilberacetat in Reaktion gebracht, was in der Tat in glatter Weise zur Bildung der erwarteten Verbindung führte.

10 g des α -Anilido-propionsäureesters werden mit 10 ccm Methylalkohol vermischt. Dazu wird allmählich unter Umrühren eine Lösung von 35 g (2 Mol. = 32,95 g) Quecksilberacetat in 100 ccm Wasser und 80 ccm Methylalkohol gegeben. Nach einer Stunde ist die Reaktion beendet. Beim Abkühlen in einer Kältemischung beginnt die Ausscheidung in halb öligem, halb fester Eorm, die aber beim Reiben bald vollkommen krystallinisch wird. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man über Nacht im Eisschrank stehen. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser betrug die Menge des getrockneten Niederschlages 30 g oder 80 % der Theorie.

Die Löslichkeit des Esters in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist gering. Vollständig löst er sich in 10-proz. Essigsäure, ohne Quecksilber abzuspalten. Zur weiteren Reinigung wurde das Rohprodukt wiederholt mit einem Gemisch von 150 ccm Methylalkohol und 5 ccm 50-proz. Essigsäure ausgezogen, bis eine Probe ohne Rückstand verdampfte, da sich vollständige Lösung nicht erzielen ließ. Der alsdann ungelöst gebliebene Anteil betrug etwa 50 %. Aus der methylalkoholisch-essigsäuren Lösung schied sich alsdann der Ester nach eintägigem Stehen im Eisschrank fast vollständig in Form kleiner Blättchen aus, die nach dem Absaugen und sorgfältigem Auswaschen mit Wasser im Vakuum über Schwefelsäure zur Analyse getrocknet wurden.

0.2146 g Sbst.: 0.1978 g CO₂, 0.0525 g H₂O. — 0.2388 g Sbst.: 4.3 ccm N (22°, 752 mm). — 0.1869 g Sbst.: 0.1226 g HgS.

C₁₅H₁₉O₆NH₂ (709,2). Ber. C 25.38, H 2.70, N 1.98, Hg 56.40. Gef. » 25.14, » 2.74, » 2.03, » 56.52.

Die analysierte Substanz schmilzt beim raschen Erhitzen im Capillarrohr bei 184° (korr. 186°). Den gleichen Schmelzpunkt zeigte auch der im Dampfschrank getrocknete unlösliche Rückstand,

dessen Quecksilbergehalt auch auf die gleiche Zusammensetzung hinweist.

0.2136 g Sbst.: 0.1385 g HgS.

$C_{13}H_{19}O_6NHg_2$ (709.2) Ber. Hg 56.40. Gef. Hg 55.87.

Anscheinend handelt es sich hierbei um ein polymeres Produkt.

Das Chlorid des Esters wird durch Lösen des Acetats in Alkohol und Fällen mit einer wäßrigen Chlornatriumlösung (2 Mol.) dargestellt. Es fällt als weißer Niederschlag aus, der nach dem Absaugen und Trocknen in Essigäther gelöst und aus diesem mit Petroläther erst flockig, doch bald in Form kleiner Nadeln krystallisierend erhalten wird. Auch aus dem oben erwähnten unlöslichen Rückstand läßt sich das Chlorid durch 15—20 Minuten währendes Kochen in der berechneten Menge ziemlich verdünnter Natriumchloridlösung herstellen.

Im Capillarrohr erweicht die Substanz bei 128° und schmilzt bei 130° (korr. 131°).

Zur Analyse war im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2052 g Sbst.: 0.1436 g HgS.

$C_{11}H_{13}O_3NCl_2Hg_2$ (662) Ber. Hg 60.42. Gef. Hg 60.30.

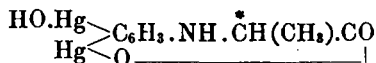
Das Bromid des Esters läßt sich ebenfalls durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Kaliumbromid oder durch 15—20 Minuten langes Kochen des oben erwähnten Rückstandes mit der berechneten Menge Kaliumbromid in Wasser erhalten. Es ist ein weißer bis gelblich-weißer Körper, der zur Reinigung wie das Chlorid in Essigäther gelöst und mit Petroläther gefällt wird. Er krystallisiert in verwachsenen Nadelchen, die unscharf bei 128° (korr. 128.5°) schmelzen, nachdem sie einige Grade vordem erweichen.

Zur Analyse war im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1972 g Sbst.: 0.1222 g HgS.

$C_{11}H_{13}O_2NBr_2Hg_2$ (750.9). Hg 53.26. Gef. Hg 53.40.

Di-oxyquecksilber- α -anilido-propionsäure-anhydrid,



3 g des vorbeschriebenen Di-acetatquecksilberesters werden in 100 ccm Wasser suspendiert und nach Zugabe von 15 ccm Normal-Natronlauge ($3\frac{1}{4}$ Moleküle) kurz aufgekocht. Aus der abgekühlten Lösung fällt auf Zusatz von 5.7 ccm Normal-Schwefelsäure ($1\frac{1}{4}$ Moleküle) das Anhydrid in Form eines weißen, amorphen Niederschlages, welcher abgesaugt und bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-Reaktion mit Wasser gewaschen wird. Nach dem Trocknen im Dampfschrank betrug die Ausbeute 2.2 g (90 % der Theor.). Im Capillarrohr erhitzt, zersetzt sich das Anhydrid bei 218° (korr. 223°). Zur Analyse wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet; da die

Substanz sehr schnell Wasser anzieht, worauf wir bei dem nächst höheren Homologen zurückkommen werden, war hierfür die Verwendung von luftdicht schließenden Röhren notwendig.

0.2028 g Sbst.: 0.1393 g CO₂, 0.0311 g H₂O. — 0.2874 g Sbst.: 6.0 ccm N (22°, 761 mm). — 0.2195 g Sbst.: 0.1756 g HgS.

C₉H₉O₂NH₂ (579.1). Ber. C 18.65, H 1.57, N 2.42, Hg 69.08.
Gef. » 18.73, » 1.71, » 2.38, » 68.93.

Diacetatquecksilber- α -anilido-buttersäure-äthylester,
(CH₃CO.O.Hg)₂C₆H₅.NH. $\overset{\cdot}{\text{C}}$ H(C₂H₅).CO₂C₂H₅.

Der als Ausgangsmaterial dienende α -Anilido-buttersäureäthylester wurde analog dem α -Anilido-propionsäureester durch zweistündiges Erhitzen von 1 Mol. α -Brom-buttersäureäthylester mit 2 Mol. Anilin gewonnen¹⁾. (Sdp. 278° bei 754 mm Druck.)

Es gelang nun aber, wie gesagt, hier nicht, durch Behandlung von einem Mol. dieses Esters mit nur einem Mol. Quecksilberacetat den einfach mercurierten Ester zu erhalten, vielmehr reagierte stets nur die halbe Menge unter Bildung eines Diacetatquecksilber-Substitutionsproduktes. Mit der Bildung dieser Verbindung ist jedoch die Aufnahmefähigkeit des Benzolkerns für das Quecksilber in diesem Falle erschöpft. Die Herstellung erfolgte nach dem folgenden Verfahren:

35 g Quecksilberacetat (wenig mehr als 2 Mol.) werden in 80 ccm Wasser von Zimmertemperatur gelöst; alsdann gibt man 40 ccm Methylalkohol hinzu, ohne Rücksicht auf eine geringe, dabei entstehende Ausscheidung von Quecksilberacetat. Unter Umrühren werden hierzu 10 g α -anilidobuttersaures Äthyl in 40 ccm Methylalkohol hinzugefügt. Scheidet sich ein gelbliches Öl ab, das auch nach einigem Umrühren nicht verschwindet, so werden nach Bedarf noch einige Kubikzentimeter Methylalkohol hinzugegeben. Die Reaktion ist nach $\frac{1}{2}$ Stunde beendet. Beim Abkühlen in einer Kältemischung erhält man eine sofort krystallinische, selten noch etwas ölige, weiße Fällung, die aber stets rasch durch und durch krystallinisch wird. Läßt man die Lösung über Nacht im Eisschrank stehen, so ist sie zu einem dicken Krystallbrei erstarrt, der abgesaugt, mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 31 g oder 82–83% der Theorie.

Der Ester löst sich leicht in Chloroform, Methyl- und Äthylalkohol, wenig in anderen Lösungsmitteln. Umkrystallisiert wurde er aus Methylalkohol, in dem er in der Hitze sehr leicht löslich ist, und so in Form dicker Stäbchen erhalten, die getrocknet bei 150° sintern und bei 153° (korr. 154.5°) zu einer hellgelben Flüssigkeit schmelzen.

¹⁾ B. 22, 1794 [1889].

Zur Analyse war die zweimal umkrystallisierte Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2317 g Sbst.: 0.2243 g CO₂, 0.0588 g H₂O. — 0.2750 g Sbst.: 5.2 ccm N (24°, 764 mm). — 0.1966 g Sbst.: 0.1258 g HgS.

C₁₆H₂₁O₆NHg₂ (723.2). Ber. C 26.55, H 2.93, N 1.94, Hg 55.31.
Gef. » 26.40, » 2.84, » 2.14, » 55.14.

Das Chlorid des Esters wird durch Lösen des Acetats (3 g) in Alkohol und Fällen mit der berechneten Menge Chlornatrium (0.4 g) erhalten. Die weiße Fällung wird durch reichlichen Zusatz von Wasser vollständig. Die erhaltene Verbindung löst sich leicht, zumal beim Erwärmen in den üblichen organischen Solvenzien besonders in Essigäther, aus welchem sie sich auf Zusatz von Petroläther in feinen verwachsenen Nadeln anscheidet. Beim raschen Erhitzen im Capillarrohr erweicht der Ester bei 124° (korr. 125°) und schmilzt bei 126° (korr. 127°). Zur Analyse war im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1774 g Sbst.: 0.1195 g HgS.

C₁₂H₁₅O₂NCl₂Hg₂ (676). Ber. Hg 59.17. Gef. Hg 58.94.

Der in analoger Weise erhältliche Bromquecksilberester zeigt mit der vorherbeschriebenen Chlorverbindung die weitgehendste Übereinstimmung; auch er krystallisiert in Nadelnform und erweicht, im Capillarrohr erhitzt, ebenfalls bei 124° (korr. 125°) und schmilzt bei 126° (korr. 127°).

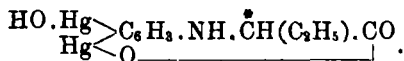
Zur Analyse wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1902 g Sbst.: 0.1150 g HgS. — 0.2336 g Sbst.: 0.1132 g AgBr.

C₁₂H₁₅O₂NBr₂Hg₂ (765). Ber. Hg 52.29, Br 20.90.
Gef. » 52.10, » 20.62.

Das entsprechende Jodid des Esters krystallisiert ebenfalls in Nadeln und schmilzt bei 119° (korr. 120°).

Dioxyquecksilber- α -anilido-buttersäure-anhydrid,



3 g Diacetatquecksilber- α -anilidobuttersäureester werden in 150 ccm Wasser aufgeschlämmt und nach Zugabe von 15 ccm *n*-Natronlauge (3 1/4 Mol.) im Sieden erhalten, bis Lösung eingetreten ist, was ungefähr 5—10 Minuten dauert. Die eventuell filtrierte Lösung wird nun mit 1 1/4 Mol. *n*-Schwefelsäure gefällt. Man fährt zum Schluß nur tropfenweise und unter Umrühren mit dem Zusatz der Säure fort, bis die Lösung eben sauer reagiert. Das in weißen Flocken ausfallende Anhydrid wird abgesaugt, mit Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-Reaktion gewaschen und im Dampfschrank getrocknet. Die Ausbeute betrug bei verschiedenen Versuchen 90—92% der Theorie.

Im Capillarrohr erhitzt, färbt sich der Körper gegen 200° gelbbraun und zersetzt sich bei 205° (korr. 209°).

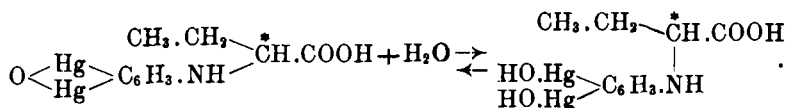
Zur Analyse wurde er im Dampfschrank getrocknet; wegen der außerordentlich schnellen Wasseranziehung war es nötig, die Schiffchen in luftdicht schließenden Röhren konstant zu wägen.

0.2012 g Sbst.: 0.1514 g CO₂, 0.0365 g H₂O. — 0.2715 g Sbst.: 6.1 ccm N (21°, 752 mm).

C₁₀H₁₁O₃NHg₂ (593.1). Ber. C 20.23, H 1.87, N 2.37, Hg 67.44.
Gef. » 20.52, » 2.03, » 2.54, » 67.12.

Wurde die Substanz nicht unter Beobachtung der angegebenen Maßregel im offenen Schiffchen zur Wägung gebracht, so betrug die Gewichtszunahme in 1—2 Minuten gegen 3 mg. Quantitativ untersucht ergab sich, daß nach ungefähr 1—2 Stunden soviel Wasser aufgenommen war, als der Aufnahme von einem Molekül entspricht. Die Anhydride der Monoxyquecksilbercarbonsäuren zeigten diese Eigenschaft nicht, während sie bei den hier beschriebenen Dioxyquecksilbercarbonsäureanhydriden allgemein gefunden und in diesem Fall genauer untersucht wurde.

Vielleicht ist die Anhydridbildung zwischen den einander nahen Hydroxylgruppen vor sich gegangen und so labiler Art, daß sie schon bei gewöhnlicher Temperatur durch den Einfluß der Luftfeuchtigkeit wieder zurückgeht, wie es die folgende Gleichung zeigt:



Die quantitativen Ergebnisse sind folgende:

0.1791 g des getrockneten Anhydrides nahmen in zwei Stunden an der Luft um 5.6 mg zu gegen 5.4 mg (1 Mol.) der Theorie. Da im Verlauf von weiteren 20 Stunden eine weitere Wasseraufnahme nicht erfolgte, so ist diese in der Tat als nach 2 Stunden beendet anzusehen.

Eine Quecksilberbestimmung des lufttrocknen Materials ergab den folgenden Wert:

0.1998 g Sbst.: 0.1509 g HgS.

C₁₀H₁₁O₃NHg₂ + H₂O (611.1). Ber. Hg 65.47. Gef. Hg 65.08.

Diacetatquecksilber- α -anilido-isovaleriansäure-äthylester, (CH₃CO.O.Hg)₂C₆H₅.NH. $\overset{*}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}[\text{CH}_3]_2) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Der als Ausgangsmaterial dienende α -Anilido-isovaleriansäureäthylester wurde durch achtstündiges Erhitzen von Anilin mit α -brom-isovaleriansäurem Äthyl im Ölbade auf 180°¹⁾ erhalten.

Zur Darstellung des Diacetatquecksilber- α -anilidoisovaleriansäureäthylesters werden 10 g des so gewonnenen reinen Ausgangsmaterials mit 70 ccm Methyl-

¹⁾ B. 30, 2305 [1897].

alkohol vermischt und unter Umrühren zu einer Lösung von 26 g (24.8 g = 2 Mol.) Quecksilberacetat in 120 ccm Wasser und 60 ccm Methylalkohol zugesetzt. Tritt nach gutem Umrühren nicht völlige Lösung des Öls ein, so werden noch einige Kubikzentimeter Methylalkohol hinzugefügt. Nach einer Stunde ist die Reaktion beendet. Dann wird in einer Kältemischung unter Reiben und Rühren gekühlt, wobei das Acetat in Krystallen herauskommt, die nach längerem Stehen im Eisschrank (15–18 Stunden) die Lösung breiartig erfüllen. Die Krystallmasse wird abgesaugt, mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute betrug 86% der Theorie.

Das Acetat löst sich in Methyl- und Äthylalkohol, ebenso in Chloroform, besonders leicht beim Kochen. Zur Reinigung wurde es zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Im Vakuum von diesem befreit, verträgt der Körper das Trocknen im Dampfschrank, in dem er sonst, noch feucht, zu einer gelben Masse zusammenbackt.

Das in stern- oder büschelförmig verwachsenen Nadeln krystallisierende Produkt schmilzt im Capillarrohr bei 125° (korr. 126°). Zur Analyse war im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2146 g Sbst.: 0.2172 g CO₂, 0.0613 g H₂O. — 0.8227 g Sbst.: 5.7 ccm N (23°, 756 mm). — 0.2041 g Sbst.: 0.1281 g HgS.

C₁₇H₂₃O₅NHg₂ (737.2). Ber. C 27.67, H 3.14, N 1.90, Hg 54.27.
Gef. » 27.60, » 3.19, » 1.99, » 54.08.

Das Chlorid des Esters wird in der üblichen Weise durch Lösen des Acetats (2.5 g) in Alkohol und Fällen mit einer stark verdünnten wäßrigen Lösung der berechneten Menge (0.4 g) Natriumchlorid dargestellt. Durch Lösen in Essigäther und Fällen mit Petroläther wird es in Form mikroskopisch kleiner Stäbchen erhalten, welche bei 121° schmelzen (korr. 122°).

0.2046 g Sbst.: 0.1372 g HgS.

C₁₃H₁₇O₂NCl₂Hg₂ (690). Ber. Hg 57.96. Gef. Hg 57.78.

Das Bromid des Esters wird in analoger Weise erhalten.

Zur Reinigung wurde es in sehr wenig Essigäther gelöst. Beim Wiederaufkochen der schon kalten Lösung schied sich ein Teil des gelösten Esters in körniger, sich sandig anführender amorpher Form ab, und war nunmehr auch durch Kochen mit viel Essigäther nicht wieder in Lösung zu bringen.

Der in Lösung gebliebene Teil wurde durch Fällen mit Petroläther als rein weißer, in büschelartig verwachsenen Nadelchen krystallisierender Niederschlag erhalten. Das Produkt schmilzt bei 134° (korr. 135°) zu einer gelben Flüssigkeit, während sich der amorphe Anteil bei 215°, ohne vorher zu schmelzen, zersetzt.

Dies Vorkommen in zweierlei Form erinnert an das von Dimroth¹⁾ beschriebene Chlorquecksilber-anilin, ClHg.C₆H₄.NH₂, das er nur aus neutraler Lösung krystallinisch, aus saurer dagegen amorph erhielt.

¹⁾ B. 35, 2041 [1902].

Zur Analyse wurde das krystallinische Bromid des Esters im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

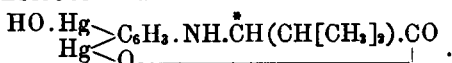
0.2004 g Sbst.: 0.1190 g HgS. — 0.2075 g Sbst.: 0.1006 g AgBr.

$C_{13}H_{17}O_2NBr_2Hg_2$ (779.1). Ber. Hg 51.34, Br 20.53.

Gef. » 51.17, » 20.63.

Das Jodid des Esters wurde in analoger Weise erhalten. Es ist ein schwach gelblicher Körper, der, in Essigäther gelöst und mit Petroläther gefällt, in Nadeln vom Schmp. 128° (korr. 129°) krystallisiert.

Dioxyquecksilber- α -anilido-isovaleriansäure-anhydrid,



2 g des vorbeschriebenen Diacetatquecksilberesters werden zur Verseifung mit 90 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge ($3\frac{1}{4}$ Mol.) etwa 5 Min. gekocht. Wenn Lösung eingetreten ist, wird, falls nötig, filtriert und dann mit 27 ccm $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure ($1\frac{1}{4}$ Mol.) gefällt. Ein Überschuß von Säure ist wie stets zu vermeiden. Das Gewicht des gewaschenen und getrockneten, amorphen, rein weißen Niederschlags betrug 1.5 g entsprechend 90% der Theorie.

Er nimmt wie das Anhydrid der Dioxyquecksilber- α -anilidobuttersäure im Dampfschrank getrocknet, an der Luft sehr schnell wieder an Gewicht zu. Deshalb wurde ebenfalls in einem luftdicht schließenden Röhrchen konstant gewogen.

Der Zersetzungspunkt liegt bei 221° (korr. 226°).

Zur Analyse wurde die Substanz, wie oben angegeben, im Dampfschrank getrocknet.

0.1979 g Sbst.: 0.1610 g CO_2 , 0.0390 g H_2O . — 0.2274 g Sbst.: 4.8 ccm N (23°, 757 mm). — 0.1468 g Sbst.: 0.1119 g HgS.

$C_{11}H_{13}O_3NHg_2$ (607.1). Ber. C 21.75, H 2.16, N 2.31, Hg 65.89.

Gef. » 22.19, » 2.30, » 2.39, » 65.68.

178. R. Scholl: Ein Versuch zur Veranschaulichung der reduzierenden Eigenschaften von Cellulose.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 20. April 1911.)

Daß Cellulose reduzierende Eigenschaften betätigen kann, ist eine bekannte Tatsache. Fehlingsche Lösung z. B. wird beim Kochen reduziert, worauf C. Schwalbe ein Verfahren zur Unterscheidung der verschiedenen Cellulosearten gegründet hat¹⁾. Reine und mercerisierte (\rightarrow Hydrat \leftarrow) Cellulose reduzieren nicht oder in geringfügigem

¹⁾ B. 40, 1347, 4523 [1907].