

$d_4^{17.4} = 1.0898$; daraus $d_4^{17.7} = 1.0896$. — $d_4^{20} = 1.088$; Eisenlohr (a. O.): 1.091. — $n_c = 1.45119$, $n_D = 1.45457$, $n_z = 1.46951$, $n_\gamma = 1.47137$ bei 17.7°.

	M_c	M_D	$M_z - M_c$	$M_\gamma - M_c$
Ber. für $C_6H_9O''O'Cl$	35.76	35.96	0.67	1.06
Gef.	36.70	36.96	0.87	1.42
EM	+ 0.94	+ 1.00	+ 0.20	+ 0.36

Greifswald, Chemisches Institut.

361. Walter Schrauth und Walter Schoeller: Über den Einfluß einer kernsubstituierender Alkylgruppe auf die Mercurierbarkeit des Anilins und seiner Stickstoffsubstitutionsprodukte.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. August 1912.)

Vor längerer Zeit haben wir gemeinsam mit Goldacker durch die Mercurierung der α -Anilino-fettsäureester bewiesen, das die Basizität eines im Benzolkern gebundenen Stickstoffrestes für die Leichtigkeit und den Grad der Mercurierbarkeit von weitgehender Bedeutung ist¹⁾. Es war nun interessant zu prüfen, ob und in welcher Weise der Eintritt basischer Substituenten in den Kern eines aromatischen Amins dessen Fähigkeit, Quecksilber aufzunehmen, beeinflusst und weiterhin, ob die Stellung dieser Substituenten in Bezug auf die Aminogruppe von Bedeutung ist.

Für die Entscheidung dieser Frage schien uns als schwach basischer Substituent das Alkyl wiederum am geeignetsten, und so haben wir zunächst die Toluidine und, um die bisher gefundenen Gesetzmäßigkeiten durch eine Reihe neuer Beispiele zu belegen, auch einige ihrer Stickstoffsubstitutionsprodukte auf ihre Mercurierbarkeit hin geprüft. Von anderer Seite lag hier nur eine Einzelbeobachtung hinsichtlich des *p*-Toluidins vor, dessen Mono-acetatquecksilber-derivat von Pesci²⁾ dargestellt und von Dimroth³⁾ als kernsubstituiert erkannt wurde. Im Laufe der Untersuchungen hat sich nun das Folgende ergeben:

Das *o*-Toluidin liefert bereits bei der Einwirkung gleicher Moleküle Aminbase und Quecksilberacetat neben nur etwa 15% eines

¹⁾ B. 44, 1300 [1911].

²⁾ Z. a. Ch. 17, 281 [1898].

³⁾ B. 35, 2037 [1902].

Monoquecksilberderivates ein reines Di-acetatquecksilber-*o*-toluidin. Mehr Quecksilber aufzunehmen, ist die Substanz auch in der Wärme nicht befähigt, doch gelingt es andererseits bei einem großen Überschuß von *o*-Toluidin, das in der *para*-Stellung zur Aminogruppe substituierte Monoquecksilber-derivat in größerer Ausbeute zu erhalten.

Beim *m*-Toluidin ist eine Mercurierung am leichtesten möglich. Ein Monoquecksilber-derivat konnte hier überhaupt nicht erhalten werden, beim Ansatz gleicher Moleküle Arylamin und Mercuriacetat resultiert stets ein reines Di-acetatquecksilber-*m*-toluidin ($\text{NH}_2 : \text{CH}_3 : \text{Hg} : \text{Hg} = 1 : 3 : 4 : 6$), doch gelingt es leicht, durch bloße Konzentrationserhöhung des Quecksilberacetats drei Wasserstoffatome des Benzolkerns durch je eine Acetatquecksilbergruppe zu substituieren. Eine Substitution des letzten noch vorhandenen Benzolkern-Wasserstoffatoms ist hier jedoch auch in der Hitze nicht möglich.

Das *p*-Toluidin nimmt bei gewöhnlicher Temperatur nur ein Atom Quecksilber in den Benzolkern auf. Ein zweiter Quecksilberrest kann zwar gebunden werden, doch ergibt dies nicht analysenreine Produkt bei der Acetylierung stets ein Derivat des Monoquecksilber-*p*-toluidins.

Wie zu erwarten war, wird durch die Einführung saurer Reste in die Aminogruppe die Aufnahme des Quecksilbers in den Benzolkern erschwert. Die drei Acet-toluide sind bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht mercurierbar, doch kann die störende Wirkung des Acetyls durch eine Temperaturerhöhung auf 100° vollständig kompensiert werden. Bei Verwendung gleicher Moleküle Acettoluid und Quecksilbersalz werden in allen drei Fällen reine Monoquecksilber-substitutionsprodukte erhalten.

Auch der Eintritt des Essigsäureester-Restes in die Aminogruppe verzögert in ähnlicher Weise die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmter Benzolkern-Wasserstoffatome zu Gunsten eines einzigen. Der Ansatz gleicher Moleküle Toluido-essigsäureester und Quecksilberacetat gibt in allen drei Fällen schön krystallisierte Monosubstitutionsprodukte, die bei der Verseifung unter gleichzeitiger Abspaltung eines Moleküls Wasser analog den Anilido-fettsäure-Verbindungen Monoxyquecksilber-toluido-essigsäureanhydride ergeben. Hinsichtlich der maximalen Mercurierbarkeit dieser Esterverbindungen besteht den reinen Toluidinen gegenüber jedoch kein Unterschied.

Experimenteller Teil (bearbeitet von Julius Rother).

Mercurierung des *o*-Toluidins.

10 g *o*-Toluidin werden in etwa 50 ccm Methylalkohol gelöst und unter Umrühren mit einer Lösung von 37 g Quecksilberacetat (1 Mol.

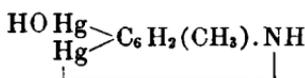
85 %) in etwa 100 ccm Methylalkohol versetzt. Schon nach einigen Minuten sind Quecksilberionen in der Flüssigkeit nicht mehr nachweisbar. Nach einigen Stunden beginnt die Krystallisation eines Di-acetatquecksilber-derivates in mikroskopisch kleinen, dicht verwachsenen Nadelchen, die nach etwa 48-stündigem Stehen im Eischrank abgesaugt, mit Alkohol gründlich gewaschen und schließlich bei 100° getrocknet werden. Die Ausbeute betrug 21.0 g, d. h. 73 % der Theorie. Der erhaltene Körper ist bereits fast rein, zur Analyse wird er am besten aus Methylalkohol umkrystallisiert.

0.2781 g Sbst.: 0.2174 g CO₂, 0.0522 g H₂O. — 0.2991 g Sbst.: 6.0 ccm N (23.5°, 762 mm). — 0.1257 g Sbst.: 0.0936 HgS.

C₁₁H₁₃O₄NHg₂ (623). Ber. C 21.19, H 2.09, N 2.25, Hg 64.20.

Gef. » 21.32, » 2.10, » 2.28, » 64.16.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt das Acetat nach vorheriger Schwärzung bei 223° (korr. 228°). In den meisten organischen Solvenzien ist es völlig unlöslich, etwas löslich ist es in heißem Methylalkohol. Als Arylamin löst es sich spielend in verdünnten Säuren und, wie anscheinend alle mercurierten Arylaminderivate, sehr reichlich auch in wäßrigem Ammoniak und Aminbasen, wie Äthylendiamin, Anilin, Toluidin, Pyridin u. a. Durch doppelte Umsetzung mit Halogenalkalien lassen sich aus der Diacetatverbindung leicht die entsprechenden Halogenquecksilber-derivate erhalten. Erwärmt man das fein zerriebene Diacetat mit etwa der 30-fachen Menge Wasser auf 80°–90° und fügt alsdann etwas überschüssige Natronlauge hinzu, so tritt zunächst fast vollständige Lösung ein. Beim langsamen Erkalten scheiden sich dann aber aus der schnell filtrierten Lösung zentimeterlange, farblose Nadeln ab, die das Di-oxyquecksilber-*o*-toluidin darstellen. Beim Erwärmen auf 100°, Stehenlassen über Schwefelsäure im Vakuum, oder schon durch Übergießen mit absolutem Alkohol färben sich diese Krystalle jedoch bei gleichzeitigem Verlust von 1 Mol. Wasser intensiv kanariengelb. Da die meisten Verbindungen, welche ein gleichzeitig an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenes Quecksilberatom enthalten, gelb gefärbt sind, kommt der Verbindung wahrscheinlich die Konstitution



zu. Im Capillarrohr zersetzt sie sich unter Schwarzfärbung bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen.

0.2640 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.1570 g CO₂, 0.0361 g H₂O. — 0.2460 g Sbst.: 6.0 ccm N (23°, 755 mm). — 0.1720 g Sbst.: 0.1527 g HgS.

C₇H₇ONHg₂ (521). Ber. C 16.14, H 1.34, N 2.68, Hg 76.77.

Gef. » 16.22, » 1.53, » 2.74, » 76.50.

Da das Quecksilber in den vorliegenden Verbindungen außerordentlich fest gebunden ist, lassen sich auch am Stickstoff ohne Tanagerung des Quecksilbersubstituenten die mannigfachsten Veränderungen vornehmen. Durch Acetylierung, die man am besten unter Verwendung von Essigester als Verdünnungsmittel durchführt, erhält man ein weißes, sehr fein krystallinisches Diacetatquecksilber-*o*-acettoluid, das in allen organischen Solvenzien unlöslich, in heißem Wasser aber ziemlich reichlich, und spielend löslich ist in verdünnten Säuren, Ammoniak und Aminbasen. Im Capillarrohr schmilzt es unscharf gegen 235° (korr. 240°).

0.5022 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.4371 g CO₂, 0.1053 g H₂O. — 0.4229 g Sbst.: 9 ccm N (14°, 773 mm). — 0.2003 g Sbst.: 0.1398 g HgS.

C₁₃H₁₅O₅NHg₂ (665). Ber. C 23.46, H 2.26, N 2.11, Hg 60.15.

Gef. » 23.74, » 2.34, » 2.59, » 60.14.

Durch doppelte Umsetzung können auch hier die entsprechenden Halogenquecksilberverbindungen erhalten werden.

Das Dichlorquecksilber-*o*-acettoluid krystallisiert ebenso wie das entsprechende Bromderivat in mikroskopischen Nadelchen.

0.1271 g Sbst.: 0.0594 g AgCl. — 0.2024 g Sbst.: 0.1521 g HgS.

C₉H₉ONHg₂Cl₂ (618). Ber. Cl 11.49, Hg 64.72.

Gef. » 11.55, » 64.75.

0.1832 g Sbst.: 0.0970 g AgBr. — 0.1941 g Sbst.: 0.1278 g HgS.

C₉H₉ONHg₂Br₂ (707). Ber. Br 22.62, Hg 56.58.

Gef. » 22.53, » 56.73.

Das entsprechende Jodderivat konnte zunächst nur als weiß-flockiger Niederschlag erhalten werden, ging nach 10-tägigem Stehen unter der überschüssiges Jodkalium enthaltenden Flüssigkeit freiwillig in eine rein weiße, krystallinische Modifikation über.

0.2219 g Sbst.: 0.1310 g HgS.

C₉H₉ONHg₂J₂ (801). Ber. Hg 50.83. Gef. Hg 50.87.

Selbstverständlich läßt sich durch Erhöhung der Quecksilberacetat-Konzentration die Ausbeute bei der Darstellung des Diacetatquecksilber-*o*-toluidins noch wesentlich erhöhen. Bringt man auf dem Wasserbade 2 Mol. Quecksilberacetat mit nur 1 Mol. *o*-Toluidin in 50-prozentigem Alkohol zusammen, so beginnt die Ausscheidung des mercurierten Produktes schon nach 20 Minuten und ist nach etwa 3—4 Stunden quantitativ. Andererseits läßt sich aber auch durch Erhöhung der Toluidin-Konzentration ein Monosubstitutionsprodukt erhalten. Schon aus der Mutterlauge des durch Vereinigung gleichvieler Moleküle Toluidin und Quecksilberacetat erhaltenen Diproduktes konnte nach dem Verdünnen mit Wasser durch Kochsalzlösung ein Niederschlag gefällt werden, dem nach dem Trocknen mit heißem Essigester ein Monochlorquecksilber-*o*-toluidin entzogen werden konnte. Die Ausbeute betrug 15% der angewandten Quecksilbermenge. Durch Umkrystalli-

sieren aus absolutem Alkohol wurde die Substanz in schönen glänzenden Nadeln vom Schmp. 175° (korr. 178°) erhalten.

0.2043 g Sbst.: 0.1830 g CO₂, 0.0464 g H₂O. — 0.1957 g Sbst.: 0.0823 g AgCl. — 0.1199 g Sbst.: 0.0815 g HgS.

C₇H₈NHgCl (341.5). Ber. C 24.60, H 2.36, Cl 10.38, Hg 58.57.
Gef. » 24.43, » 2.54, » 10.40, » 58.57.

Läßt man 3 Moleküle *o*-Toluidin auf 1 Molekül Quecksilberacetat einwirken, so ist auch die Bildung des Monoquecksilberderivats quantitativ. Bei der Acetylierung des Chlorderivats durch Kochen mit Essigsäureanhydrid ohne Verdünnungsmittel konnte in nahezu quantitativer Ausbeute ein in absolutem Äthylalkohol leicht lösliches Chlorquecksilber-diacetyl-*o*-toluidin in Form weißer Blättchen erhalten werden, welche bei 167° (korr. 170°) schmelzen.

0.0992 g Sbst.: 0.0543 g HgS.

C₁₁H₁₂O₂NHgCl (425.5). Ber. Hg 47.00. Gef. Hg 47.17.

Mercurierung des *m*-Toluidins.

10 g *m*-Toluidin werden mit 33 g Quecksilberacetat (90-proz.) in 150 ccm Methylalkohol vereinigt. Nach einigen Stunden beginnt die filtrierte Flüssigkeit, weiße, dicht verwachsene Nadelchen abzusetzen, die am zweiten Tage abgesaugt werden. Das Produkt, das als das Diacetatquecksilber-*m*-toluidin identifiziert werden konnte, ist unlöslich in allen gebräuchlichen organischen Solvenzien mit Ausnahme von verdünntem Äthyl- und Methylalkohol, aus welchem es etwas leichter umzukristallisieren ist als das entsprechende *ortho*-Derivat. Der Körper löst sich ferner in verdünnten Säuren und spielend in Ammoniak. Gegen Schwefelammonium ist die Substanz beständig. Mit Halogenalkalien bilden sich durch doppelte Umsetzung Halogenquecksilberderivate. Der mit Natronlauge aus dem Acetat dargestellte Oxyquecksilberkörper war nicht wie bei der entsprechenden *ortho*-Verbindung krystallinisch zu erhalten. Im Capillarröhrchen schmilzt die Substanz bei hoher Temperatur unscharf unter Zersetzung.

0.2228 g Sbst. (aus Methylalkohol, bei 100° getr.): 0.1756 g CO₂, 0.0457 g H₂O. — 0.1770 g Sbst.: 1321 g HgS.

C₁₁H₁₃O₄NHg₂ (623). Ber. C 21.19, H 2.09, Hg 64.20.
Gef. » 21.49, » 2.29, » 64.31.

Durch Acetylierung wurde ein Diacetatquecksilber-*m*-acetoluid erhalten, das in organischen Solvenzien unlöslich, in heißem Wasser spärlich und in Ammoniak spielend löslich ist.

0.2045 g Sbst.: 0.1431 g HgS.

C₁₃H₁₅O₅NHg₂ (665). Ber. Hg 60.15. Gef. Hg 60.30.

Ein Monoacetatquecksilber-*m*-toluidin konnte weder aus der Mutterlauge des Disubstitutionsproduktes noch durch Erhöhung der Toluidin-

Konzentration erhalten werden. Dagegen gelingt die Darstellung eines Triacetatquecksilber-*m*-toluidins bei Erhöhung der Konzentration des Quecksilberacetats.

3 g *m*-Toluidin werden mit 27 g Quecksilberacetat (99.5-prozentig) in 85 ccm Methylalkohol vereinigt. Schon nach wenigen Minuten beginnt aus der klar filtrierten Lösung die Abscheidung des Reaktionsproduktes in Form mikroskopischer, hellgelber Kryställchen, die bald die ganze Flüssigkeit durchsetzen. Am zweiten Tage betrug die Ausbeute 23 g, d. h. 93.5 % der Theorie. Die bereits analysenreine Substanz ist unlöslich in organischen Solvenzien, löslich dagegen in Ammoniak und Essigsäure.

0.2993 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.1928 g CO₂, 0.0479 g H₂O. — 0.2028 g Sbst.: 0.1599 g HgS.

C₁₃H₁₅O₆NHg₃ (881). Ber. C 17.71, H 1.70, Hg 68.10.
Gef. » 17.57, » 1.79, » 67.94.

Zur Acetylierung werden 10 g Triacetatquecksilber-*m*-toluidin in 15 ccm heißem Essigsäureanhydrid gelöst. Nach kurzem Sieden wird die Flüssigkeit abgekühlt und nach dem Versetzen mit etwa 5 ccm Alkohol durch Filtration geklärt. Auf Zusatz von Äther fällt das Acetylierungsprodukt aus dieser Lösung als ein weißes, schweres Pulver aus. Zur Reinigung wird anfangs mit Äther dekantiert und nach dem Absaugen mit Äther gewaschen.

Wie alle Acetylprodukte mercurierter Toluidine ist die Substanz unlöslich in organischen Solvenzien und löslich in Ammoniak. Bemerkenswert jedoch ist bei diesem Präparat die spielend leichte Wasserlöslichkeit, die bedingt ist durch die Anwesenheit der zahlreichen Acetatgruppen. Eine geringe Menge kalten Wassers löst mit Leichtigkeit große Quantitäten des Produktes auf. Die Lösung bleibt tagelang klar und wird durch Schwefelammonium erst beim Aufkochen geschwärzt.

0.2920 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.2103 g CO₂, 0.0494 g H₂O. — 0.2106 g Sbst.: 0.1591 g HgS.

C₁₅H₁₇O₇NHg₃ (923). Ber. C 19.50, H 1.84, Hg 65.01.
Gef. » 19.64, » 1.90, » 65.10.

Mercurierung der Acettoluide.

Bei Verwendung gleichvieler Moleküle Acettoluid und Quecksilbersalz werden beim Kochen in allen drei Fällen Monoquecksilbersubstitutionsprodukte erhalten.

10 g *o*-Acettoluid werden in 250 ccm heißem Wasser gelöst, mit 20 g Quecksilberacetat (0.9 Mol) versetzt und 40 Minuten lang am Rückflußkühler gekocht. Die Flüssigkeit, in der Quecksilberionen nun nicht mehr nachweisbar sind, wird heiß filtriert und im Eischrank sich selbst überlassen. Nach 24 Stunden waren 7 g nadel-förmiger Krystalle vom Schmp. 228° (korr. 233°) ausgeschieden (28%

der Theorie), die zwecks Reinigung aus 80-prozentigem Alkohol umkrystallisiert wurden. Der Rest konnte durch Eindampfen der Mutterlauge oder nach Kochsalz-Zusatz als Chlorid gewonnen werden.

0.2754 g Sbst.(bei 100° getr.): 0.3252 g CO₂, 0.0210 g H₂O. — 0.1702 g Sbst.: 0.0970 g HgS.

C₁₁H₁₃O₃NHg (407). Ber. C 32.43, H 3.19, Hg 49.14.

Gef. » 32.20, » 3.29, » 49.11.

10 g *m*-Acettoluid werden in 625 ccm heißem Wasser gelöst, mit 20 g Quecksilberacetat (0.9 Mol.) versetzt und 60 Minuten lang am Rückflußkühler gekocht. Alsdann wird die Flüssigkeit, welche Quecksilberionen nun nicht mehr enthält, auf 1/3 ihres Volumens eingengt, filtriert und unter fortwährendem Reiben der Gefäßwände in Eis stark abgekühlt. Die nach längerem Stehen abgeschiedene Krystallmasse betrug 5 g (20 % der Theorie), der Rest konnte als Chlorid erhalten werden. Zur Analyse wurde aus der etwa vierfachen Menge 30-prozentigem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt bei 99°.

0.2371 g Sbst.: 0.2806 g CO₂, 0.0716 g H₂O. — 0.1974 g Sbst.: 0.1131 g HgS.

C₁₁H₁₃O₃NHg (407). Ber. C 32.43, H 3.19, Hg 49.14.

Gef. » 32.28, » 3.38, » 49.37.

Bei Verwendung von *p*-Acettoluid wurde in ähnlicher Weise ein Quecksilbersubstitutionsprodukt erhalten, das in Blättchen vom Schmp. 224° (korr. 229°) krystallisiert und dem der Analyse zufolge die Formel

Hg.C₆H₃(CH₃).N.CO.CH₃ zukommt.

0.2134 g Sbst.: 0.1428 g HgS.

C₉H₉ONHg (347). Ber. Hg 57.50. Gef. Hg 57.66.

Mercurierung der Toluido-essigsäure-äthylester.

Der *o*- und *p*-Toluido-essigsäure-äthylester wurden in der von Bischoff und Hausdörfer¹⁾ beschriebenen Weise durch Erhitzen von einem Molekül Chlor-essigsäure-äthylester mit zwei Molekülen Toluidin auf dem Wasserbade dargestellt. Beim Aufnehmen mit heißem Wasser scheiden sich die Ester ölig ab. Der *o*-Toluido-essigsäure-äthylester wurde durch dreimaliges Fraktionieren als Flüssigkeit vom Sdp. 180—182° (korr. 183—185°) erhalten, der beim Erkalten erstarrende *p*-Ester nach mehrmaligem Umkrystallisieren in schönen Nadeln vom Schmp. 49°.

Der *m*-Toluido-essigsäure-äthylester wurde nach einer Vorschrift von A. Ehrlich²⁾ aus einem Molekül Chlor-essigester und zwei Molekülen *m*-Toluidin in Krystallen vom Schmp. 68° gewonnen.

Monoacetatquecksilber-*o*-toluido-essigsäure-äthylester,
CH₃.CO.O.Hg.C₆H₃(CH₃).NH.CH₂.COO C₂H₅.

In einer Lösung von 5 g *o*-Toluido-essigsäure-äthylester in 45 ccm Methylalkohol wurden 8.2 g Quecksilberacetat (knapp 1 Mol. 96 %)

¹⁾ B. 25, 2270 [1892].

²⁾ B. 15, 2011 [1882].

verrieben. Die schnell filtrierte Flüssigkeit beginnt bereits nach 10 Minuten, kugelförmig verwachsene Nadelchen abzuscheiden. Nach 24 Stunden betrug die Menge der abgesaugten Krystalle 8.7 g (77 % der Theorie). Das Produkt ist löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Essigester, Chloroform und Aceton, unlöslich in Petroläther. Löslich ist es ferner in Ammoniak und in verdünnten Säuren. Zur Analyse wurde zweimal aus Essigester umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt bei 122° (korr. 122.5°).

0.2818 g Sbst.: 0.3560 g CO₂, 0.0977 g H₂O. — 0.2210 g Sbst.: 0.1140 g HgS.

C₁₃H₁₇O₄NHg (451). Ber. C 34.59, H 3.77, Hg 44.35.
Gef. » 34.45, » 3.88, » 44.45.

Zur Verseifung werden 4 g Ester in möglichst wenig Alkohol gelöst und unter Rühren mit 19 ccm *n*-Natronlauge (2 Mol.) in 200 ccm heißem Wasser versetzt. Nach kurzem Kochen wird filtriert und die klare Lösung nach dem Abkühlen mit der für 1 Mol. berechneten Menge *n*-Schwefelsäure versetzt. Dabei fällt das Monoxyquecksilber-*o*-toluido-essigsäure-anhydrid der Formel:



als weißer flockiger Niederschlag aus, der durch wiederholtes Dekantieren gereinigt und schließlich abgesaugt wird. Die Ausbeute betrug 3.0 g (93 % der Theorie). Das Anhydrid ist unlöslich in Wasser und organischen Solvenzien, leicht löslich in Alkalien.

0.2425 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.2620 g CO₂, 0.0549 g H₂O. — 0.1849 g Sbst.: 0.1192 g HgS.

C₉H₉O₂NHg (363). Ber. C 29.75, H 2.48, Hg 55.10.
Gef. » 29.47, » 2.53, » 55.55.

Diacetatquecksilber-*o*-toluido-essigsäure-äthylester,
(CH₃·CO·O·Hg)₂·C₆H₂(CH₃)·NH·CH₂·COOC₂H₅.

1 g *o*-Toluido-essigsäure-äthylester wird zu einer Lösung von 3.43 g Quecksilberacetat (2 Mol. 96 %) in 25 ccm Methylalkohol hinzugegeben. Nach einigen Stunden beginnt die Ausscheidung weißer, fein verwachsener Nadelchen. Nach 24 Stunden betrug die Ausbeute 3.05 g (83.1 % der Theorie). Zum Unterschied von dem oben beschriebenen Monosubstitutionsprodukt ist der Diacetatquecksilber-*o*-toluido-essigsäure-äthylester unlöslich in Essigester und schwer löslich in Alkohol. In Ammoniak ist er jedoch ebenfalls spielend löslich. Heiße Alkalilauge wirkt verseifend. Der Schmelzpunkt liegt bei 164° (korr. 167°).

0.2368 g Sbst. (aus viel Alkohol, bei 100° getr.): 0.2144 g CO₂, 0.0570 g H₂O. — 0.1729 g Sbst.: 0.1145 g HgS.

C₁₅H₁₉O₆NHg₂ (709). Ber. C 25.39, H 2.68, Hg 56.42.
Gef. » 24.69, » 2.69, » 57.06.

Monoacetatquecksilber-*m*-toluido-essigsäure-äthylester,
CH₃.CO.O.Hg.C₆H₃(CH₃).NH.CH₂.COOC₂H₅.

2.5 g *m*-Toluido-essigsäure-äthylester werden in 20 ccm Methylalkohol gelöst und mit 4.1 g Quecksilberacetat (knapp 1 Mol. 96%) in 10 ccm Wasser versetzt. Nach 24 Stunden betrug die Ausbeute 3.51 g (63% der Theorie). In seinen Löslichkeitsverhältnissen gleicht der stets nur etwas leichter lösliche Monoacetatquecksilber-*m*-toluido-essigsäure-äthylester dem entsprechenden *ortho*-Derivat. Zur Analyse wurde aus Essigäther unter Zusatz von Petroläther umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt bei 127° (korr. 127.5°).

0.2314 g Sbst.: 0.2900 g CO₂, 0.0787 g H₂O. — 0.1744 g Sbst.: 0.0903 g HgS.

C₁₃H₁₇O₄NHg (451). Ber. C 34.59, H 3.77, Hg 44.35.
Gef. » 34.18, » 3.81, » 44.61.

Durch Verseifung des Esters wurde ein dem oben beschriebenen *ortho*-Derivat entsprechendes Monoxyquecksilber-*m*-toluido-essigsäure-anhydrid der Formel Hg.C₆H₃(CH₃).NH.CH₂.CO.O als ein gelbes Produkt in einer Ausbeute von 90% der Theorie erhalten.

0.2557 g Sbst. (bei 60° getr.): 0.2719 g CO₂, 0.0582 g H₂O. — 0.1925 g Sbst.: 0.1233 g HgS.

C₉H₉O₂NHg (363). Ber. C 29.75, H 2.48, Hg 55.10.
Gef. » 29.00, » 2.55, » 55.19.

Ein Diacetatquecksilberderivat zu isolieren, gelingt beim *m*-Toluido-essigester nicht: ein entsprechender Ansatz liefert stets eine ölige Ausscheidung, anscheinend ein Gemisch aus dem mono- und trisubstituierten Ester, welch letzterer sich besonders leicht zu bilden scheint.

Triacetatquecksilber-*m*-toluido-essigsäure-äthylester,
(CH₃.CO.O.Hg)₃C₆H(CH₃).NH.CH₂.COOC₂H₅.

1 g *m*-Toluido-essigsäure-äthylester wird in 20 ccm Methylalkohol mit 5.16 g Quecksilberacetat (3 Mol. 96%) versetzt. Die klar filtrierte Flüssigkeit scheidet allmählich eine dichtkrystallinische Masse aus. Nach einigen Tagen sind etwa 20% des gebildeten Triacetates auskrystallisiert, der Rest kann als Chlorid gewonnen werden. Die Substanz ist schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, leicht löslich

in Ammoniak und unlöslich in den sonst üblichen Solvenzien. Im Capillarrohr schmilzt sie unscharf gegen 182° (korr. 185°).

0.2513 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.1942 g CO₂, 0.0515 g H₂O. — 0.1751 g Sbst.: 0.1259 g HgS.

C₁₇H₂₁O₃NHg₃ (967). Ber. C 21.10, H 2.17, Hg 62.05.
Gef. » 21.08, » 2.29, » 61.96.

Monoacetatquecksilber-*p*-toluido-essigsäure-äthylester,
CH₃.CO.O.Hg.C₆H₃(CH₃).NH.CH₂.COOC₂H₅.

Zu einer Lösung von 2.5 g *p*-Toluido-essigsäure-äthylester wurden 4.2 g Quecksilberacetat (1 Mol. 96 %) hinzugefügt. Nach 2 Tagen waren etwa 45 g Monoacetatquecksilber-*p*-toluido-essigsäure-äthylester (80 % der Theorie) in Nadelchen auskristallisiert. In ihren Lösungsverhältnissen gleicht die Verbindung ihren Isomeren. Der Schmelzpunkt liegt bei 139° (korr. 140°).

0.2021 g Sbst. (aus Essigester, im Vak. über H₂SO₄ getr.): 0.2535 g CO₂, 0.0656 g H₂O. — 0.2273 g Sbst.: 0.1178 g HgS.

C₁₃H₁₇O₄NHg (451). Ber. C 34.59, H 3.77, Hg 44.35.
Gef. » 34.21, » 3.63, » 44.66.

Durch Verseifung des Esters mit 2 Mol. *n*-Natronlauge und Ansäuern mit der für 1 Mol. berechneten Menge *n*-Schwefelsäure wird das Monoxyquecksilber-*p*-toluido-essigsäure-anhydrid als weißer amorpher Körper gewonnen.

0.2559 g Sbst. (bei 160° getr.): 0.2812 g CO₂, 0.0593 g H₂O. — 0.2031 g Sbst.: 0.1296 g HgS.

C₉H₉O₂NHg (363). Ber. C 29.75, H 2.48, Hg 55.10.
Gef. » 29.97, » 2.59, » 54.99.

Die Stellung der in den Benzolkern eingetretenen Quecksilberreste läßt sich zu einem Teil aus den Untersuchungen A. F. Hollmans über die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern¹⁾ voraussehen. Da die in den Toluidinen vorhandenen Substituenten beide nach *para-ortho*-Stellen orientieren, die Amidogruppe aber die größere Reaktionsgeschwindigkeit veranlaßt, wird man den Eintritt des Quecksilbers beim *o*-Toluidin zunächst in *para*- und sodann in *ortho*-Stellung zur Amidogruppe, bei der *meta*-Verbindung in *para*- und sodann in die beiden *ortho*-Stellungen und schließlich bei der *para*-Verbindung in *ortho*-Stellung zur Amidogruppe erwarten dürfen.

In der Tat konnten diese Annahmen durch Ortsbestimmung nach Dimroth²⁾ (Ersatz des Quecksilbers durch Jod) in einigen Fällen bestätigt werden; es erwies sich jedoch als nötig, an Stelle der reinen Toluidine deren Acetylderivate zu verwenden. Mehrfach konnten aber auch hier scharf definierte Jodsubstitutionsprodukte nicht erhalten werden, anscheinend weil das bei der Reaktion gebildete

¹⁾ Verlag Veit & Co., Leipzig 1910. ²⁾ B. 35, 2033 [1902].

Mercurijodid als Halogenüberträger wirkt und den Eintritt des Jodes an noch unbesetzte Stellen des Kernes veranlaßt. Eine exakte Durchführung der Ortsbestimmung gelang jedoch beim Monoacetatquecksilber-*o*-acettoluid ($\text{NH}_2:\text{CH}_3:\text{Hg} = 1:2:4$) und beim Diacetatquecksilber-*m*-acettoluid ($\text{NH}_2:\text{CH}_3:\text{Hg}:\text{Hg} = 1:3:4:6$). Der aus dem erstereu erhaltene, in schönen Nadeln krystallisierende Jodkörper, das Monojod-*o*-acettoluid, schmilzt in Übereinstimmung mit den von Wheeler und Liddle¹⁾ für das 1-Methyl-2-acetamino-5-jod-benzol gemachten Angaben bei 167.5° (korr. 170.5°).
0.0697 g Sbst.: 0.0600 g AgJ.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ONJ}$ (275). Ber. J 46.53. Gef. J 46.18.

Das aus dem Diacetatquecksilber-*m*-acettoluid erhaltene, in langen Nadeln krystallisierende Jodderivat schmilzt ebenfalls übereinstimmend mit den von Wheeler²⁾ für das 1-Methyl-3-acetamino-4.6-dijod-benzol gemachten Angaben bei 209° (korr. 214°).

0.1323 g Sbst.: 0.1541 g AgJ.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{ONJ}_2$ (401). Ber. J 63.34. Gef. J 62.96.

Für das mercurierte *p*-Toluidin ist von Pesci³⁾ bereits die *ortho*-Stellung zum Stickstoff als Ort des Quecksilbers festgelegt ($\text{NH}_2:\text{CH}_3:\text{Hg} = 1:4:6$). Der aus dem Diacetquecksilber-*o*-acettoluid erhaltene, aus Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 217.5° (korr. 222.5°) krystallisierende Jodkörper ist in der Literatur bisher nicht beschrieben.

0.1535 g Sbst.: 0.1808 g AgJ.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{ONJ}_2$ (401). Ber. J 63.34. Gef. J 63.67.

Auch bei den höchstmercurierten Toluido-essigsäureestern wird man den Untersuchungen Hollemans entsprechend als Ort des eingetretenen Quecksilbers die für die Toluidine oben genannten Stellen ansehen dürfen, d. h. also bei der *ortho*-Verbindung die 4- und 6-, bei der *meta*-Verbindung die 2-, 6- und 4- und bei der *para*-Verbindung die 2-Stellung zur Stickstoffgruppe. Auf Grund der beim mercurierten Phenyl-glycinerester obwaltenden Verhältnisse⁴⁾ möchten wir jedoch annehmen, daß das hier zuerst eintretende Quecksilberradikal nicht die *para*-, sondern vielmehr die *ortho*-Stellung zum Stickstoffrest einnimmt. Vorerst läßt sich diese recht interessante Frage allerdings experimentell kaum nachprüfen, da die den Quecksilberderivaten entsprechenden Jodkörper bisher nicht beschrieben wurden, doch sind weitere Studien unsererseits in Aussicht genommen.

¹⁾ Am. 42, 502 [1909]; C. 1910, I, 629.

²⁾ Am. 44, 132 [1910]; C. 1910, II, 877.

³⁾ Z. a. Ch. 17, 280 [1898]. ⁴⁾ B. 44, 1302 [1911].