

**274. Walter Schoeller und Richard Hueter: Mercurierung
des Anthranilsäure-esters und seiner Alkyl-Derivate.**

Ein Beitrag zur Substitutionslehre.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. Mai 1914.)

Daß dem Vorgang der Substitution wohl ganz allgemein eine Anlagerung vorangehe, hat neuerdings Emil Fischer¹⁾ in Übereinstimmung mit den älteren Anschauungen Kekulé's hervorgehoben. Er nimmt an, daß in der ersten Phase des Prozesses eine direkte Addition der reagierenden Moleküle stattfindet und dann durch Zerfall der Additions-Verbindung das Substitutionsprodukt entsteht. Obgleich wohl hierbei in den meisten Fällen der Substituent an seinen endgültigen Ort gelangt, ist es offenbar möglich und speziell in der aromatischen Reihe beobachtet worden, daß er zunächst in die Nebengruppierung eintritt, falls diese zur Salzbildung befähigt war, so daß Zwischenprodukte auftreten, durch deren Umlagerung schließlich das Substitutionsprodukt resultiert.

Während nun die primären Additionsverbindungen im Sinne der Emil Fischerschen Anschauung wohl auf Grund ihres höchst labilen Charakters bisher nur in einigen wenigen Fällen festgestellt werden konnten, sind jene Zwischenprodukte öfter mit Sicherheit erhalten worden, so bei der Kolbeschen Salicylsäure-Synthese, der Fischer-Heppschen Umlagerung der aromatischen Nitrosamine in *p*-Nitroso-Basen usw., und auch Umwandlungen, wie die des Methylanilins in Toluidin gehören hierzu. Ob diese Umlagerungen innerhalb der einzelnen Moleküle, d. h. intramolekular verlaufen, oder ob sie als intermolekulare Reaktionen aufzufassen sind, muß unentschieden bleiben, wenn auch die allgemeine Ansicht sich wohl der ersteren Anschauung nähert.

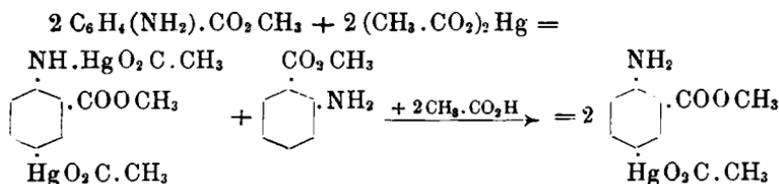
Gelegentlich einer vergleichenden Untersuchung über die Mercurierung aromatischer Carbonsäureester fanden wir bisher zwar noch kein primäres Additionsprodukt, wohl aber ein eigenartiges Zwischenprodukt, dessen Umlagerung in intermolekularer Reaktion verläuft. Überläßt man nämlich Anthranilsäureester der Einwirkung von alkoholischem Quecksilberacetat zu gleichen Molekülen, so erhält man ein Reaktionsprodukt, dessen Quecksilbergehalt bei längerem Verweilen in der Mutterlauge von 58 % auf 49 % zurückgeht.

Es zeigte sich, daß zunächst nur die Hälfte des Esters unter Bildung eines Disubstitutionsproduktes reagiert, welches nach kurzem

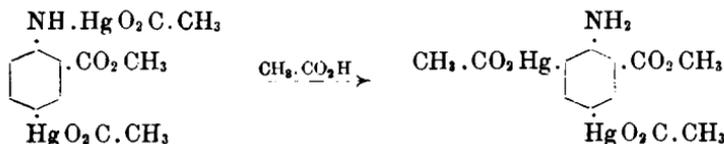
¹⁾ A. 381, 123 [1911].

Stehen als weißer amorpher Niederschlag ausfällt; allmählich, rascher beim gelinden Erwärmen wandelt sich dieses Zwischenprodukt um, indem nunmehr die zweite Hälfte der angewandten Estermenge mit in Reaktion tritt, das Disubstitutionsprodukt einen Acetatquecksilber-Rest wieder abgibt, und schließlich resultiert in quantitativer Ausbeute der *p*-Acetatquecksilber-anthranilsäureester in Form gelber, kugelförmig verwachsener Nadeln.

In diesem Zwischenprodukt ist eine Acetatquecksilber-Gruppe fest, die andre recht locker gebunden und leicht durch kalte verdünnte Salzsäure, sowie Schwefelammonium bei geringem Erwärmen abspaltbar, so daß wir uns zu der Annahme berechtigt halten, daß die feste Gruppe im Kern, die zweite in der Aminogruppe des Anthranilsäureesters substituiert ist, und somit der ganze Substitutionsvorgang in folgenden Phasen verläuft:



Ist aber kein überschüssiger Anthranilsäureester zugegen, so gelingt es auch leicht, durch gelindes Erwärmen mit alkoholischer Essigsäure die labile Acetatquecksilber-Gruppe ebenfalls zum Eintritt in den Benzolkern zu veranlassen, so daß ein echtes komplexes Disubstitutionsprodukt entsteht im Sinne der folgenden Formeln:



Dieser Di-acetatquecksilber-anthranilsäureester unterscheidet sich von dem isomeren Zwischenprodukt durch seine kristallinische Struktur, sowie durch seine Beständigkeit gegen verdünnte Salzsäure oder Schwefelammonium.

Bei den mono- oder dialkylierten Anthranilsäureestern haben wir derartige Zwischenprodukte nicht beobachten können, speziell beim Methyl-anthranilsäure-methylester ist durch den Eintritt des Alkyls in die Aminogruppe die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Mercurierung so gesteigert, so daß sie in wenigen Minuten quantitativ verläuft.

Der Eintritt saurer Substituenten in die Aminogruppe verlangsamt die Mercurierung, wie wir am Beispiel des Acetyl-anthranilsäureesters zeigen konnten, so beträchtlich, daß in 1½ Tagen nur etwa 10%₀

reagierten. Offenbar wird in letzterem Falle der Substituent von der Iminogruppe durch ihre gesteigerte Fähigkeit zur Salzbildung fest gehalten, und in der Tat konnten wir vom Benzoyl-anthranilsäure-ester ein reines Quecksilbersalz erhalten, bei welchem das Quecksilber in der Imino-Gruppe salzartig gebunden ist. Wenn man ferner erwägt, daß der Benzoessäureester unter den gleichen Bedingungen auch bei monatelangem Stehen überhaupt nicht mit Quecksilberacetat reagiert — worüber wir demnächst ausführlich berichten werden —, so zeigen diese Versuche deutlich den entscheidenden Einfluß der Nebengruppierung auf den Mechanismus des Substitutionsvorganges.

Durch Verseifung der verschiedenen mercurierten Anthranilsäure-ester entstehen die entsprechenden Oxyquecksilber-anthranilsäure-anhydride, deren Alkalisalze der eine von uns in Gemeinschaft mit W. Schrauth neben vielen andren Verbindungen zu biochemischen Untersuchungen benutzt hat, um durch vergleichende Versuche den Einfluß der Nebengruppierung auf die Desinfektionskraft¹⁾, sowie auf Giftwirkung²⁾ und chemotherapeutische Eigenschaften³⁾ komplexer Quecksilber-Verbindungen festzustellen. Ferner sind mit diesen Salzen eingehende Leitfähigkeitsbestimmungen vorgenommen worden, um zu zeigen, daß diese Verbindungen Quecksilber-Ionen nicht besitzen, worüber demnächst berichtet werden wird.

Experimenteller Teil.

(Teilweise mitbearbeitet von E. Förster.)

N-Iso-diacetatquecksilber-anthranilsäure-methylester,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \text{Hg} \cdot \text{C}_6 \text{H}_3 (\text{NH} \cdot \text{HgO}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{COOCH}_3$.

1 g reiner Anthranilsäure-methylester (Kahlbaum, Sdp. 125°, 9 mm) wird zu einer Lösung von 2.4 g Quecksilberacetat (unter Berücksichtigung des Essigsäure-Gehaltes gleiche Moleküle) in 25 ccm wäßrigem, etwa 80-proz. Methylalkohol hinzugegeben. Nach wenigen Minuten beginnt bereits die Ausscheidung eines flockigen, weißen Niederschlages, welcher bald die ganze Flüssigkeit erfüllt, so daß sie breiartig erstarrt. Nach etwa 1½ Stunden sind Quecksilber-Ionen mit Natronlauge nicht mehr nachweisbar. Am nächsten Tage haben sich in dem breiartigen Niederschlage schwach gelb gefärbte Krystalle gebildet, welche sich beständig auf Kosten des amorphen Zwischenprodukts vermehren und aus kugelförmig angeordneten Nadeln bestehen; nach etwa sechs Tagen besteht das Reaktionsprodukt nur noch aus diesen Krystallen in einer dünnflüssigen Mutterlauge

¹⁾ Ztschr. f. Hyg. u. Infektionskr. 70, 20 [1911].

²⁾ Bio. Z. 33, 381 [1911].

³⁾ Ztschr. f. Chemotherapie 1, 22 [1912].

und erweist sich nach Analyse und Eigenschaften als der unten ausführlich beschriebene Acetatquecksilber-anthranilsäureester. Nach dem Absaugen und vorsichtigen Auswaschen mit Methylalkohol betrug die Ausbeute 2.5 g oder 94 % der Theorie.

Zur näheren Untersuchung des amorphen Zwischenprodukts wurde bei Wiederholung des Versuches unter den gleichen Bedingungen der im Laufe von 1½ Stunden gebildete weiße Niederschlag abgesaugt; nach gründlichem Auswaschen mit Methylalkohol und Trocknen mit Äther betrug seine Menge 1.3 g. Eine weitere Reinigung des Körpers erwies sich infolge seiner amorphen Natur als unmöglich; zur Analyse mußte daher das Rohprodukt verwendet werden.

0.1590 g Sbst.: 0.1190 g CO₂, 0.0294 g H₂O. — 0.1971 g Sbst.: 0.1332 g HgS.

C₁₂H₁₃NO₆Hg₂ + H₂O (685.1). Ber. C 21.02, H 2.20, Hg 58.39.

Gef. » 20.41, » 2.07, » 58.24.

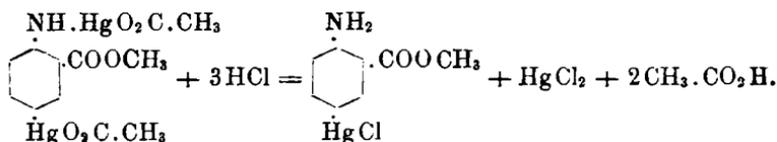
Es wurde versucht, das Wasser durch Trocknen bei 75° im Vakuum zu vertreiben, es zeigte sich jedoch hierbei eine weit größere Gewichtsabnahme, als einem Molekül Wasser entsprochen hätte. Da sich der Rückstand indessen mit Ammoniak-Dämpfen schwärzt, ist anzunehmen, daß die Verbindung sich unter Abgabe von Essigsäure und Reduktion zu Mercuroacetat zersetzt hatte.

Der Analyse nach sind somit zwei Wasserstoffatome des Anthranilsäureesters durch Acetatquecksilber-Gruppen ersetzt worden, und da die essigsäure Lösung nach vorsichtigem Neutralisieren durch Ammoniak sofort mit Ammoniumsulfid unter Quecksilbersulfid-Abspaltung reagiert, muß ein Acetatquecksilber-Rest in der Aminogruppe substituiert sein. Dies geht auch daraus hervor, daß die Verbindung beim Digerieren mit mäßig verdünnter kalter Salzsäure eine Acetatquecksilber-Gruppe als Sublimat abspaltet:

2 g Substanz werden etwa ½ Stunde mit 10 ccm 5-fachnormaler Salzsäure behandelt, alsdann die Säure mit Ammoniak vorsichtig neutralisiert und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Nach dem Trocknen betrug seine Menge 1 g und nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol erwies sich die Verbindung mit dem Schmp. 182° als identisch mit dem weiter unten beschriebenen Chlorquecksilber-anthranilsäureester.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in das schwach ammoniakalisch gemachte Filtrat wurden 0.63 g Quecksilbersulfid erhalten; es waren demnach 0.54 g Quecksilber als Sublimat abgespalten worden, während die Theorie 0.58 g für ein Atom verlangt.

Somit verläuft die Reaktion im Sinne der folgenden Formeln, wodurch zugleich die Ungleichheit der beiden Quecksilberbindungen erwiesen ist:



Der Körper löst sich in Ammoniak und Eisessig, in heißem Wasser, sowie in heißem Methyl- und Äthylalkohol; in Aceton, Chloroform, Benzol und Petroläther ist er fast unlöslich. Die heiße, wäßrige resp. alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte.

Überführung des *N*-Iso-diacetatquecksilber-anthranilsäure-methylesters:

a) In den Acetatquecksilber-anthranilsäure-methylester.

2.5 g *N*-Isodiacetatquecksilber-anthranilsäure-methylester werden in 15 ccm Methylalkohol suspendiert und mit einer Auflösung von 0.6 g (1 Mol.) Anthranilsäure-methylester in 2 ccm Eisessig versetzt. Das Reaktionsgemisch wird etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf 50° erhitzt, wobei Lösung eintritt, und das verdampfende Lösungsmittel ergänzt; alsdann ist die Umsetzung vollendet. Schon in der Wärme beginnt der Ester, sich krystallinisch auszuscheiden. Nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank, Absaugen und Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum erhält man 2.6 g (statt 3 g der Theorie) reine Substanz, welche den Schmp. 178—180° des Acetatquecksilber-anthranilsäure-methylesters zeigt (siehe diesen). In der Mutterlauge befindet sich noch eine geringe Menge, welche nach Zugeben von Wasser auskrystallisiert.

b) In den Diacetatquecksilber-anthranilsäure-methylester.

3 g *N*-Isodiacetatquecksilber-anthranilsäure-methylester werden mit 2.5 g Eisessig und 20 ccm Methylalkohol etwa 1 Stunde auf 50° erhitzt. Es tritt zunächst fast völlige Lösung ein. Sodann scheiden sich Krystalle ab, welche sich beim Abkühlen der Lösung auf 0° vermehren; nach dem Absaugen, gründlichem Auswaschen mit Methylalkohol und Trocknen wurden 2.6 g erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus viel Methylalkohol, dem etwa 5 % Eisessig zugefügt wurde, schmilzt der Ester bei 218—220° (unkorr.). Der Körper erwies sich als identisch mit dem weiter unten beschriebenen Diacetatquecksilber-anthranilsäure-methylester.

Acetatquecksilber-anthranilsäure-methylester,
 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Hg.C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2).\text{COOCH}_3$.

Zur direkten Darstellung dieser Verbindung werden 9 g Anthranilsäureester zu einer warmen Lösung von 22.5 g Quecksilberacetat (1 Mol.)

in 100 ccm Methylalkohol und 10 ccm Eisessig gegeben. Erhält man das Reaktionsgemenge etwa $\frac{1}{4}$ Stunde auf 50° , so sind Quecksilberionen mit Ammoniumsulfid nicht mehr nachweisbar. Beim Abkühlen im Eisschrank über Nacht krystallisiert der Acetatquecksilber-anthranilsäureester in schwach gelben, mit bloßem Auge leicht erkennbaren, zu Kugeln vereinigten Nadeln aus. Der Niederschlag wog nach dem Absaugen, Auswaschen mit wenig Methylalkohol und Trocknen mit Äther 22.0 g, entsprechend 90 % der Theorie. Der Rest krystallisiert nach Zugabe der etwa dreifachen Menge Wasser zu der Mutterlauge aus.

Zur Analyse wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2737 g Sbst.: 0.2930 g CO_2 , 0.0690 g H_2O . — 0.2494 g Sbst.: 7.85 ccm N (20.5° , 752.6 mm). — 0.2446 g Sbst.: 0.1388 g HgS.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}\text{Hg}$ (409.1). Ber. C 29.34, H 2.69, N 3.42, Hg 48.89.
Gef. » 29.20, » 2.73, » 3.57, » 48.90.

Im Capillarrohr erhitzt schmilzt der Ester bei $178\text{--}180^\circ$ unter Zersetzung zu einer gelblichen Flüssigkeit (korr. $180\text{--}182^\circ$). Er löst sich leicht in siedendem Wasser, heißem Methyl- und Äthylalkohol, sowie Ammoniak und Eisessig, schwerer in Benzol, Essigäther und Aceton, sehr wenig in Chloroform und Petroläther.

Aus Wasser krystallisiert er in Form von Nadelchen, welche in Strahlenbüscheln angeordnet sind; aus heißem Alkohol kommen zu Krystallkugeln verwachsene Nadeln heraus.

Chlorquecksilber-anthranilsäure-methylester, $\text{ClHg}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$.

2 g Acetatquecksilber-anthranilsäure-methylester werden in etwa 30 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0.3 g NaCl in etwa 100 ccm Wasser versetzt, wobei sich das Chlorid des Esters in Form kleiner Nadelchen oder Stäbchen in nahezu quantitativer Ausbeute abscheidet. Es löst sich in den üblichen organischen Solvenzien besonders leicht in Essigäther, aus dem es auf Zusatz von Petroläther in durchsichtigen Prismen herauskommt.

Es schmilzt bei 182° (184° korr.); zur Analyse wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2609 g Sbst.: 0.1568 g HgS. — 0.2270 g Sbst.: 0.0837 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2\text{HgCl}$ (385.5). Ber. Hg 51.88, Cl 9.20.
Gef. » 51.79, » 9.12.

Das Bromid des Esters wurde in analoger Weise in Form feiner, weißer, sternförmig angeordneter Nadelchen gleichfalls in quantitativer Ausbeute erhalten. Zur Analyse wurde einmal aus Wasser umkrystallisiert und im Va-

kuum über Schwefelsäure getrocknet; der Ester schmilzt bei 178° unter Braunfärbung.

0.1654 g Sbst.: 0.0891 g HgS. — 0.1731 g Sbst.: 0.0754 g AgBr.

$C_8H_5NO_2HgBr$ (430.0). Ber. Hg 46.51, Br 18.60.

Gef. » 46.42, » 18.54.

Das analog erhaltene Jodid des Esters wurde durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol in Form sehr kleiner kugelförmig verwachsener Nadeln rein erhalten. Es sintert im Capillarrohr bei 170° (korr. 172°) und schmilzt bei 171—172° (korr. 173—174°) zu einer braunen Flüssigkeit.

Zur Analyse wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2484 g Sbst.: 0.1205 g HgS. — 0.2279 g Sbst.: 0.1130 g AgI.

$C_8H_5O_2NHgI$ (477). Ber. Hg 41.93, I 26.62.

Gef. » 41.80, » 26.80.

Oxyquecksilber-anthranilsäure-anhydrid, $O.Hg.C_8H_5(NH_2).CO.$

2 g Acetatquecksilber-anthranilsäure-methylester werden fein gepulvert in etwa 30 ccm Wasser suspendiert und 11 ccm *n*-Natronlauge ($2\frac{1}{4}$ Mol.) hinzugefügt; nach kurzem Kochen tritt unter Verseifung des Esters und Abspaltung der Acetatgruppe Lösung ein. Es bildet sich oxyquecksilber-anthranilsäures Natrium, aus dessen Lösung ein Zusatz von 6 ccm *n*-Schwefelsäure ($1\frac{1}{4}$ Mol.) das Oxyquecksilber-anthranilsäure-anhydrid in Form eines fast weißen, flockigen Niederschlages abscheidet, welcher sich bald klar zu Boden setzt. Ein Überschuß von Schwefelsäure ist sorgfältig zu vermeiden, weil sich das Anhydrid darin löst. Der Niederschlag wird durch Dekantieren von der Mutterlauge befreit und bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-Reaktion mit Wasser gewaschen; nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure entspricht die Ausbeute mit 1.7 g der Theorie.

Im Capillarrohr erhitzt, zersetzt sich das Anhydrid unter Bräunung zwischen 212° und 214°.

0.2148 g Sbst.: 0.1942 g CO_2 , 0.0300 g H_2O . — 0.2760 g Sbst.: 10.1 ccm N (22°, 757 mm). — 0.2205 g Sbst.: 0.1526 g HgS.

$C_7H_5NO_2Hg$ (335.1). Ber. C 25.08, H 1.49, N 4.18, Hg 59.70.

Gef. » 24.66, » 1.56, » 4.15, » 59.63.

Das Anhydrid löst sich leicht in den wäßrigen Lösungen von Jodkalium, Cyankalium und Natriumthiosulfat, weniger leicht in Bromkalium-, noch schwerer in Chlorkalium-Lösung; in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es sehr schwer löslich. Von Ammoniak, Ammoniumcarbonat, verdünnten kaustischen und kohle-sauren Alkalien wird es leicht mit alkalischer Reaktion gelöst und durch Säuren, so lange diese nicht im Überschuß sind, wieder abgeschieden. Die

Lösung der Alkalisalze gibt mit wäßrigen Lösungen von Schwermetallsalzen die entsprechenden Salze in Form amorpher Niederschläge.

Die ammoniakalische Lösung gibt mit Ammoniumsulfid erst beim Erhitzen eine Abscheidung von Quecksilbersulfid, bei gewöhnlicher Temperatur erst nach längerem Stehen.

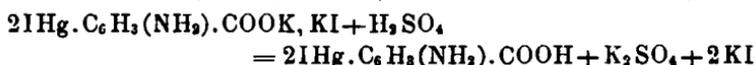
Zur Darstellung des Kupfersalzes werden 1.5 g Oxyquecksilber-anthranilsäure-anhydrid in 55 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge gelöst ($\frac{3}{4}$ Mol.) und so lange mit $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure (etwa 11 ccm, $\frac{1}{4}$ Mol.) versetzt, bis eine geringe dauernde Fällung die Neutralisation des überschüssigen Alkalis anzeigt und dann filtriert; auf Zusatz einer Lösung von 1.6 g Kupfersulfat ($\frac{1}{2}$ Mol.) in etwa 50 ccm Wasser entsteht ein hellgrüner amorpher Niederschlag, welcher bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-Reaktion ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Die Analyse wurde durch Abrauchen der Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure und Glühen über dem Teclu-Brenner ausgeführt.

0.3029 g Sbst.: 0.0334 g CuO.

$C_{14}H_{12}N_2O_6Hg_2Cu$ (735.7). Ber. Cu 8.64. Gef. Cu 8.82.

Jodquecksilber-anthranilsäure, $IHg.C_6H_3(NH_2).COOH$.

2 g Oxyquecksilber-anthranilsäure-anhydrid (1 Mol.) werden in eine Lösung von 2 g Kaliumjodid (2 Mol.) in etwa 20 ccm Wasser eingetragen, wobei unter Wärmeabgabe Lösung mit dunkelbrauner Farbe erfolgt. Nach dem Abfiltrieren eines geringen gelbgrünen Rückstandes wird das Filtrat auf etwa 100 ccm verdünnt und mit 60 ccm $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure (1 Mol.) versetzt, wobei nach der Gleichung:



die Jodquecksilber-anthranilsäure in Form eines rein weißen Niederschlages ausfällt. Ein Überschuß an Schwefelsäure ist sorgfältig zu vermeiden, da sonst das Quecksilber als Jodid abgespalten wird.

Nach gründlichem Waschen mit Wasser wurde mit Alkohol und Äther getrocknet; die Ausbeute entspricht mit 1.8 g 65% der Theorie.

0.2024 g Sbst.: 0.1352 g CO_2 , 0.0266 g H_2O . — 0.2823 g Sbst.: 7.25 ccm N (16.5°, 748.8 mm). — 0.2139 g Sbst.: 0.1084 g HgS. — 0.2139 g Sbst.: 0.1092 g AgJ.

$C_7H_6NO_2HgI$ (463.0). Ber. C 18.14, H 1.30, N 3.02, Hg 43.20, I 27.48. Gef. » 18.22, » 1.47, » 2.96, » 43.67, » 27.60.

Wie das Anhydrid, ist auch die Säure in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, dagegen leicht in Alkalien, während sie durch verdünnte Säuren zersetzt wird.

Aus theoretischen Erwägungen haben wir das Oxyquecksilber-anthranilsäure-anhydrid noch auf einem andren Wege dargestellt.

10 g reine Anthranilsäure und 16 g frisch gefälltes gelbes Quecksilberoxyd (gleiche Moleküle) werden in etwa 100 ccm Wasser suspendiert und ein kräftiger Dampfstrahl eingeleitet; nach 2—3 Stunden ist das Reaktionsgemisch entfärbt, und wenn eine Probe sich klar in Alkali löst, kann die Reaktion unterbrochen werden. Zur Reinigung wird das Anhydrid in $\frac{3}{4}$ Molekülen *n*-Alkali aufgenommen, von einem eventuellen Rückstand abfiltriert, mit $\frac{1}{4}$ Mol. *n*-Schwefelsäure gefällt und bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-Reaktion mit Wasser gewaschen.

Nach dem Trocknen betrug die Menge des schwach gelblichen amorphen Produktes 23.5 g oder 96% der Theorie. Der Zersetzungspunkt liegt ebenfalls bei 210°. Zur Analyse wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2671 g Sbst.: 0.2463 g CO₂, 0.0396 g H₂O. — 0.3565 g Sbst.: 12.8 ccm N (15°, 767 mm). — 0.2304 g Sbst.: 0.1594 g HgS.

C₇H₅NO₂Hg (335.0). Ber. C 25.08, H 1.49, N 4.18, Hg 59.70.

Gef. » 24.54, » 1.66, » 4.25, » 59.43.

Um die Stellung des Quecksilbers im Benzolkern zu ermitteln, wurden die beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Anhydride in der von Dimroth angegebenen Weise in die entsprechenden Jod-anthranilsäuren übergeführt.

2 g Oxyquecksilber-anthranilsäure-anhydrid werden in wenig Wasser suspendiert und mit einer Auflösung von 2 g Jodkalium und 1.5 g Jod in etwa 20 ccm Wasser versetzt, wobei das Anhydrid unter Entfärbung des Jods in Lösung geht; die filtrierte Lösung wird mit 30 ccm Wasser verdünnt, dem zur Entfernung etwaigen freien Jodes einige Krystalle Natriumsulfid beigelegt werden können, und mit 6 ccm *n*-Schwefelsäure (1 Mol.) versetzt, wobei die Jod-anthranilsäure in weißen Flocken ausfällt, welche abgeseugt werden. Zur Entfernung geringer Mengen abgeschiedenen Quecksilberjodids, welche sich an einer schwachen Rotfärbung des Niederschlages zu erkennen geben, wäscht man mit Jodkalium-Lösung bis zum Verschwinden der Ammoniumsulfid-Reaktion. Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus wäßrigem Alkohol unter Zugabe von Tierkohle umkrystallisiert, man erhält dann schwach gelbe prismatische Nadeln. Die Ausbeute betrug mit 1.2 g 75% der Theorie.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Säure unter Zersetzung scharf bei 210.5°. Zur Analyse wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

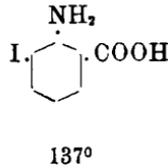
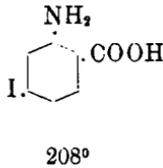
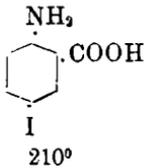
0.1483 g Sbst.: 0.1722 g CO₂, 0.0314 g H₂O. — 0.2529 g Sbst.: 12 ccm N (24°, 758 mm.) — 0.1432 g Sbst.: 0.1286 g AgI.

C₇H₅NO₂I (263.0). Ber. C 31.94, H 2.28, N 5.33, I 48.29.

Gef. » 31.67, » 2.37, » 5.44, » 48.54.

In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist die Jod-anthranilsäure leicht löslich, schwerer in Wasser, sehr schwer in Petroläther.

Von den vier isomeren Jod-anthranilsäuren sind durch Arbeiten von Wheeler¹⁾ und Grothe²⁾ drei mit den folgenden Schmelzpunkten bekannt geworden:



Wir nehmen an, daß unsere Jod-anthranilsäure mit der ersteren identisch ist, so daß in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Pesci und Dimroth³⁾ bei der Mercurierung der aromatischen Amine das Quecksilber sich ebenfalls in der *para*-Stellung zur Aminogruppe befindet, unabhängig davon, ob das Oxyquecksilber-anthranilsäure-anhydrid durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf die freie Säure oder von Quecksilberacetat über den Anthranilsäureester dargestellt wurde.

Diacetatquecksilber-anthranilsäure-methylester,
(CH₃.CO.O.Hg)₂.C₆H₃(NH₂).CO₂.CH₃.

2.3 g Anthranilsäure-methylester (1 Mol.) werden zu einer Lösung von 11.3 g Quecksilberacetat (2 Mol. auf den Quecksilbergehalt des Produktes berechnet) in 50 ccm Methylalkohol und 5 ccm Eisessig gegeben. Nach etwa einstündigem Erhitzen auf 50° gibt das Reaktionsprodukt noch geringe Reaktion mit Schwefelammonium, welche jedoch von Spuren Mercuroacetat herrührt. Nach dem Abkühlen im Eisschrank krystallisieren etwa 8 g Diacetatquecksilber-anthranilsäureester aus, die noch durch geringe Mengen Mercuroacetat verunreinigt sind. Zur Reinigung wird aus viel Methylalkohol umkrystallisiert, dem etwa 5% Eisessig zugesetzt wird.

0.2760 g Sbst.: 0.2148 g CO₂, 0.0508 g H₂O. — 0.1410 g Sbst.: 0.0980 g HgS.

C₁₂H₁₃NO₆Hg₂ (667.1). Ber. C 21.59, H 1.96, Hg 59.97.
Gef. » 21.23, » 2.06, » 59.89.

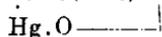
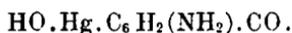
Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt der Ester bei 218—220° (korr. 221—222°) unter Zersetzung zu einer braunen Flüssigkeit.

Der Ester löst sich in den gebräuchlichen organischen Solvenzien, aber schwerer als das entsprechende Monosubstitutionsprodukt; in Petroläther ist er sehr schwer löslich.

¹⁾ Am. 42, 498 [1909]; 44, 449 [1910]. ²⁾ J. pr. [2] 18, 326.

³⁾ B. 35, 2038 [1902].

Dioxyquecksilber-anthranilsäure-anhydrid,



2 g des vorbeschriebenen Acetatquecksilber-esters werden in 50 ccm Wasser suspendiert und nach Zugabe von 9.75 ccm *n*-Natronlauge ($3\frac{1}{4}$ Mol.) kurz aufgeköcht. Aus der abgekühlten Lösung fällt auf Zusatz von 3.75 ccm *n*-Schwefelsäure ($1\frac{1}{4}$ Mol.) das Anhydrid in Form eines schwach gelbgrünen, amorphen Niederschlages, welcher abgesaugt und bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-Reaktion mit Wasser gewaschen wird. Nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure betrug die Ausbeute 1.8 g oder 90% der Theorie.

0.2299 g Sbst.: 0.1358 g CO₂, 0.0190 g H₂O — 0.1450 g Sbst.: 0.1180 g HgS.

C₇H₅NO₃Hg₂ (451.1). Ber. C 15.25, H 0.91, Hg 72.59.

Gef. » 16.11, » 0.92, » 70.12.

Wie die Analyse zeigt, ist die Verbindung nicht völlig analysenrein und ergab auch bei Wiederholung des Versuches kein besseres Resultat. Da sie wie alle Oxyquecksilber-carbonsäure-anhydride amorph und in sämtlichen neutralen Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist, ließ sie sich auch nicht durch Umlösen reiner erhalten.

Acetatquecksilber-methylantranilsäure-methylester,



5 g Methyl-anthranilsäure-methylester werden zu einer Lösung von 10.5 g Quecksilberacetat (unter Berücksichtigung des Essigsäure-Gehaltes gleiche Moleküle) in 50 ccm Methylalkohol hinzugegeben. Fast augenblicklich verschwindet die Fluorescenz des Esters, die Lösung nimmt eine gelbgrüne Farbe an, und nach wenigen Minuten beginnt die Ausscheidung des Reaktionsproduktes in nadelförmigen Krystallen, welche bald die ganze Flüssigkeit teigartig erstarren lassen. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde sind Quecksilber-Ionen nicht mehr nachweisbar; zur Vervollständigung der Abscheidung bleibt das Reaktionsprodukt über Nacht im Eisschrank.

Nach Absaugen und vorsichtigem Auswaschen mit Methylalkohol betrug die Ausbeute an trockenem Rohprodukt 13 g oder 97% der Theorie.

Zur Reinigung wurde zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2573 g Sbst.: 0.2930 g CO₂, 0.0744 g H₂O. — 0.1839 g Sbst.: 5.6 ccm N (18°, 760.8 mm). — 0.2341 g Sbst.: 0.1288 g HgS.

C₁₁H₁₃NO₄Hg (423.1). Ber. C 31.21, H 3.07, N 3.31, Hg 47.28.

Gef. » 31.06, » 3.23, » 3.53, » 47.41.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt der Ester bei 198° (korr. 200°) unter Zersetzung. Er ist sehr leicht löslich in Chloroform und heißem Eisessig, leicht löslich in siedendem Methyl- und Äthylalkohol, Essigäther, Aceton und Benzol, in welchen er in der Kälte wenig löslich ist; von siedendem Wasser wird er nur wenig aufgenommen. Aus Alkohol kommt er in Form feiner Nadelchen heraus, welche grasbüschelartig angeordnet sind.

Das Chlorid des Esters wurde in der oben beschriebenen Weise durch Einwirkung von 1 Molekül verdünnter Kochsalzlösung auf die alkoholische Lösung der Acetatquecksilber-Verbindung in quantitativer Ausbeute erhalten. Es krystallisiert aus heißem Alkohol als ein Gewirr von weißen Nadelchen, welche bei 210–212° unter Violettfärbung schmelzen.

0.2154 g Sbst.: 0.1251 g HgS. — 0.2360 g Sbst.: 0.0833 g AgCl.

$C_9H_{10}NO_2HgCl$ (399.5). Ber. Hg 50.06, Cl 8.87.

Gef. » 50.05, » 8.73.

Das Bromid des Esters wurde in analoger Weise in Form verfilzter Nadeln erhalten, gleichfalls in quantitativer Ausbeute; zur Analyse wurde aus wenig Essigäther, in welchem es auch in der Kälte ziemlich löslich ist, umkrystallisiert. Der Ester schmilzt bei 215° unter Violettfärbung.

0.2391 g Sbst.: 0.1250 g HgS. — 0.2703 g Sbst.: 0.0889 g AgBr.

$C_9H_{10}NO_2HgBr$ (444.0). Ber. Hg 45.05, Br 18.01.

Gef. » 45.05, » 18.25.

Das analog erhaltene Jodid des Esters wurde ebenfalls durch Umkrystallisieren aus wenig Essigäther in filzig verwachsenen Nadelchen rein erhalten; zur Analyse wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

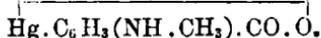
0.2117 g Sbst.: 0.1002 g HgS. — 0.2034 g Sbst.: 0.0978 g AgI.

$C_9H_{10}NO_2HgI$ (491.0). Ber. Hg 40.73, J 25.86.

Gef. » 40.78, » 25.99.

Im Capillarrohr erhitzt, färbt es sich gegen 185° bräunlich und schmilzt bei 190–191° unter Aufschäumen zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit.

Oxyquecksilber-methylantranilsäure-anhydrid,



2 g Acetatquecksilber-methylantranilsäure-methylester werden fein gepulvert in etwa 30 ccm Wasser suspendiert und zur Verseifung unter Zugabe von 10.6 ccm *n*-Natronlauge (2¼ Mol.) bis zur völligen Lösung aufgekocht. Das so erhaltene Natriumsalz läßt auf Zusatz von 5.9 ccm *n*-Schwefelsäure (1¼ Mol.) das Oxyquecksilber-methylantranilsäure-anhydrid in Form eines grünlich-gelben, amorphen Niederschlages sich abscheiden, welches durch Dekantieren bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-Reaktion gewaschen und im Vakuum

über Schwefelsäure getrocknet wurde. Die Ausbeute entspricht mit 1.6 g 99.2% der Theorie.

0.2441 g Sbst.: 0.2452 g CO₂, 0.0487 g H₂O. — 0.3029 g Sbst.: 10.7 ccm N (16.5°, 755 mm). — 0.2257 g Sbst.: 0.1497 g HgS.

C₈H₇NO₂Hg (349.1). Ber. C 27.51, H 2.01, N 4.01, Hg 57.31.
Gef. » 27.40, » 2.23, » 4.09, » 57.15.

Im Capillarrohr erhitzt, zersetzt es sich, ohne zu schmelzen, gegen 203°. In seinen Eigenschaften entspricht es völlig dem oben beschriebenen; gleich diesem konnten wir es auch durch Einwirkung von frisch gefälltem gelben Quecksilberoxyd auf Methyl-anthranilsäure in siedend heißer, wäßriger Suspension erhalten, nur verläuft hier die Reaktion sehr viel schneller, so daß sie meist in einer Viertelstunde beendet war, gegen etwa 3 Stunden bei der Anthranilsäure.

Jodquecksilber-methylantranilsäure.

IHg.C₆H₃(NH.CH₃).COOH.

2 g Oxyquecksilber-methylantranilsäure-anhydrid (1 Mol.) werden portionsweise in eine konzentrierte, wäßrige Lösung von 2 g Jodkalium (etwa 2 Mol.) eingetragen. Unter Hinterlassung eines graugrünen Rückstandes, von dem abfiltriert wird, löst sich das Anhydrid unter Wärmeabgabe mit dunkelgrüner Farbe auf. Die auf 100 ccm aufgefüllte Lösung gibt bei genauer Neutralisation mit Schwefelsäure einen rein weißen Niederschlag von Jodquecksilber-methylantranilsäure, welcher mit Wasser gewaschen, mit Alkohol und Äther getrocknet wird.

Von Alkalien wird die Säure ohne Zersetzung gelöst; gegen Säuren, auch gegen Jodwasserstoff ist sie weit beständiger als Jodquecksilber-anthranilsäure.

In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist sie so gut wie unlöslich. Zur Analyse wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2180 g Sbst.: 0.1567 g CO₂, 0.0337 g H₂O. — 0.2766 g Sbst.: 6.95 ccm N (14.4°, 761.9 mm). — 0.2614 g Sbst.: 0.1270 g HgS. — 0.2701 g Sbst.: 0.1336 g AgI.

C₈H₃NO₂HgI (477.0). Ber. C 20.13, H 1.68, N 2.94, Hg 41.92, I 26.62.
Gef. » 20.06, » 1.77, » 2.96, » 41.86, » 26.74.

Es wurde nun versucht, ein dem oben beschriebenen Diacetatquecksilber-anthranilsäureester entsprechendes Disubstitutionsprodukt des Methyl-anthranilsäure-methylesters zu erhalten, doch führten diese Versuche trotz vielfacher Variierung nicht zum Ziel; vielmehr zeigte es sich, daß unter Bedingungen, die den zur Bildung des Diacetatquecksilber-anthranilsäure-methylesters führenden vergleichbar sind,

ein analoges Disubstitutionsprodukt des methylierten Anthranilsäureesters nicht zu erhalten war; auch Zwischenprodukte wurden nicht beobachtet.

Acetatquecksilber-äthylanthranilsäure-äthylester,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \text{Hg} \cdot \text{C}_6 \text{H}_3 (\text{NH} \cdot \text{C}_2 \text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$.

2.3 g Quecksilberacetat werden in etwa 50 ccm Methylalkohol gelöst und mit 5 g Äthylanthranilsäure-äthylester versetzt. Auch hier beginnt nach kurzer Zeit die Ausscheidung des Reaktionsproduktes in nadelförmigen Krystallen. Nach etwa 1½ Stunden sind Quecksilber-Ionen nicht mehr nachzuweisen. Zur Vervollständigung der Ausscheidung bleibt das Reaktionsgemisch über Nacht im Eisschrank stehen.

Nach dem Absaugen und vorsichtigen Auswaschen mit Methylalkohol war die Ausbeute fast quantitativ. Zur Analyse wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1726 g Sbst.: 0.2164 g CO_2 , 0.0610 g H_2O . — 0.2002 g Sbst.: 5.8 ccm N über 33-proz. KOH (28°, 766 mm). — 0.1508 g Sbst.: 0.0778 g HgS.

$\text{C}_{13} \text{H}_{17} \text{O}_4 \text{NHg}$ (451.1). Ber. C 34.58, H 3.79, N 3.10, Hg 44.33.

Gef. » 34.19, » 3.95, » 3.24, » 44.46.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt der Ester bei 176° (korr. 178°) unter Zersetzung. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist er zumal beim Erwärmen leicht löslich, von siedendem Wasser wird er nur wenig aufgenommen. Aus Alkohol krystallisiert er in Form verfilzter Nadeln.

Der entsprechende Methylester, welcher in analoger Weise erhalten wurde und aus Alkohol ebenfalls in Nadeln krystallisiert, zeigt beim raschen Erhitzen im Capillarrohr den Schmp. 187° (korr. 189°).

0.1472 g Sbst.: 0.0783 g HgS.

$\text{C}_{12} \text{H}_{15} \text{NO}_4 \text{Hg}$. Ber. Hg 45.75. Gef. Hg 45.84.

Acetatquecksilber-dimethylantranilsäure-methylester,
 $\text{CH}_3 \text{CO}_2 \text{Hg} \cdot \text{C}_6 \text{H}_3 [\text{N}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{CO}_2 \text{CH}_3$.

20 g Dimethyl-anthranilsäure-methylester, welcher nach Willstätter und Kalb¹⁾ dargestellt war, werden zu einer Lösung von 42 g Quecksilberacetat (unter Berücksichtigung des Essigsäure-Gehaltes gleiche Moleküle) in 150 ccm Methylalkohol hinzugegeben. Nach etwa 3 Stunden sind Quecksilber-Ionen in der Lösung nicht mehr nachzuweisen und beim Stehen im Eisschrank über Nacht konnten 35 g (77%) des schön prismatisch krystallisierten Reaktionsproduktes gewonnen werden. Aus der Mutterlauge läßt sich der Rest des Esters mit wäßriger Kochsalzlösung als Chlorid fällen, so daß die Gesamt-

¹⁾ B. 37, 408 [1904].

ausbeute quantitativ wird. Dicke, prismatische Krystalle aus Methylalkohol.

0.1973 g Sbst.: 0.2360 g CO₂, 0.0624 g H₂O. — 0.2019 g Sbst.: 5.8 ccm N über 33-proz. KOH (21.5°, 753.5 mm). — 0.1519 g Sbst.: 0.0810 g HgS.

C₁₂H₁₅NO₄Hg (437.12). Ber. C 32.94, H 3.46, N 3.20, Hg 45.75.
Gef. » 32.62, » 3.54, » 3.25, » 45.95.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt der Ester bei 133° (korr. 134°) und ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Zur Darstellung des Chlorids des Esters werden 3 g Acetat in wenig Alkohol gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von 0.5 g Kochsalz versetzt, wobei ein weißer flockiger Körper ausfällt, der aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde, in welchem er in der Wärme ziemlich leicht löslich ist. Aus der noch heißen Lösung scheidet sich der Körper zuerst in weißen, seidenglänzenden Nadeln ab, welche in einigen Tagen in dicke, wasserklare, stark lichtbrechende Prismen übergehen. Die Ausbeute ergab 2 g reinen Körper.

0.1182 g Sbst.: 0.0662 g HgS. — 0.1499 g Sbst.: 0.0526 g AgCl.

C₁₀H₁₂NO₂HgCl (413.55). Ber. Hg 48.36, Cl 8.57.
Gef. » 48.26, » 8.67.

Die zuerst ausfallenden Nadeln dieses Chlorides enthalten nach den Analysenresultaten 1 Mol. H₂O,

0.0969 g Sbst.: 0.0522 g HgS.

C₁₀H₁₂NO₂HgCl + H₂O (431.55). Ber. Hg 46.34. Gef. Hg 46.42,

welches sie anscheinend in der methylalkoholischen Lösung abspalten, und gehen dann in dicke Prismen über, welche bei etwa 160° zu sintern beginnen und bei 162—163° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen.

Das Bromid wurde in entsprechender Weise dargestellt. Es scheidet sich als ein weißer Körper ab, der aus Methylalkohol umkrystallisiert, in weißen Nadeln vom Schmp. 164° erhalten wurde, die sich jedoch nicht veränderten.

0.1385 g Sbst.: 0.0670 g HgS.

C₁₀H₁₂NO₂HgBr (458.06) + 1 H₂O. Ber. Hg 42.07. Gef. Hg 41.68.

Die Verbindung wurde dann im Vakuum bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei 0.1457 g Sbst. 0.0058 g abnahmen, d. h. der Körper enthält 3.98% H₂O, ber. 3.78% für 1 H₂O.

Die Analyse ergab alsdann die folgenden Werte:

0.1399 g Sbst.: 0.0706 g HgS. — 0.1419 g Sbst.: 0.0586 g AgBr.

C₁₀H₁₂NO₂HgBr (458.06). Ber. Hg 43.66, Br 17.46.
Gef. » 43.48, » 17.57.

Das Jodid wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert, zuerst in Form weißer Nadeln erhalten, welche nach einigen Tagen vollständig in dicke Prismen vom Schmp. 159° übergehen.

0.1336 g Sbst.: 0.0613 g HgS. — 0.1529 g Sbst.: 0.0715 g AgI.

C₁₀H₁₂NO₂HgI (505.07). Ber. Hg 39.60, I 25.14.
Gef. » 39.54, » 25.28.

Sulfatquecksilber-dimethylantranilsäure,
 $\text{SO}_4(\text{Hg} \cdot \text{C}_6\text{H}_3[\text{N}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{COOH})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Während sich nach den bisherigen Erfahrungen¹⁾ die Acetatquecksilberester stets leicht mit Alkali verseifen lassen und nach dem Ansäuern mit der berechneten Menge Schwefelsäure die entsprechenden Oxyquecksilber-carbonsäure-anhydride ergeben, wurde in diesem Falle, wohl infolge der Anwesenheit der Dimethylamino-Gruppe, ein Sulfat erhalten.

2 g Acetatquecksilber-dimethylantranilsäure-methylester werden mit 10 ccm *n*-Natronlauge (2 Mol.) und 20 ccm Wasser etwa $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht, wobei eine klare Lösung entstand, aus welcher nach dem Abkühlen beim Versetzen mit *n*-Schwefelsäure (etwas über 10 ccm) bis zur sauren Reaktion ein weißer, schleimiger Körper ausfiel. Dieser kann zur Krystallisation gebracht werden, indem man ihn mit der Mutterlauge 24—48 Stunden im Eisschrank stehen läßt, wobei man dicke Prismen erhält. Wird sofort abgesaugt und aus Wasser unter Zusatz von wenig Alkohol umkrystallisiert, so erhält man kleine, weiße Nadeln, welche sich gegen 180° langsam zersetzen.

0.2142 g Sbst.: 0.1909 g CO_2 , 0.0504 g H_2O . — 0.2323 g Sbst.: 0.2080 g CO_2 , 0.0574 g H_2O . — 0.1563 g Sbst.: 0.0829 g HgS. — 0.1460 g Sbst.: 0.0776 g HgS. — 0.1694 g Sbst.: 0.0469 g BaSO_4 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8\text{SHg}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (882.82).

Ber. C 24.60, H 2.98, Hg 45.56, S 3.65.

Gef. » 24.31, 24.42, » 2.63, 2.76, » 45.70, 45.80, » 3.80.

Die Analyse stimmt auf die Sulfatquecksilber-dimethylantranilsäure mit 3 Molekülen Krystallwasser. In organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung fast unlöslich, leicht löslich dagegen in heißem Wasser.

Chlorquecksilber-dimethylantranilsäure,
 $\text{ClHg} \cdot \text{C}_6\text{H}_3[\text{N}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$.

Wird nach der Verseifung des Acetatquecksilber-dimethylantranilsäureesters mit 2 Mol. *n*-Salzsäure gefällt, so entsteht ein anfangs amorpher, weißer Niederschlag, welcher sich allmählich in dicke zu Drusen vereinigte Prismen verwandelt. Die Ausbeute ist nach etwaigem Eindampfen auf dem Wasserbade quantitativ. Beim Lösen in siedendem Wasser und schnellem Abkühlen krystallisieren weiße, prismatische Kryställchen.

0.1913 g Sbst.: 0.1801 g CO_2 , 0.0445 g H_2O . — 0.1389 g Sbst.: 0.0773 g HgS. — 0.1900 g Sbst.: 0.1060 g HgS. — 0.1438 g Sbst.: 0.0797 g HgS. — 0.1683 g Sbst.: 0.0567 g AgCl.

¹⁾ B. 44, 1300 [1911].

$C_9H_{10}O_2NClHg + H_2O$ (317.5).

Ber. C 25.86, H 2.90, Cl 8.49, Hg 47.90.

Gef. » 25.68, » 2.60, » 8.32, » 47.95, 48.06, 47.76.

Im Capillarrohr schmilzt die Substanz bei raschem Erhitzen bei 175° unter plötzlicher Zersetzung, die mit starker Gasentwicklung und Blaufärbung verbunden ist. In siedendem Wasser ist sie sehr leicht löslich, ziemlich gut in kaltem, in den meisten organischen Lösungsmitteln ist sie schwer löslich.

Acetatquecksilber-acetylanthranilsäure-methylester,



Läßt man in methylalkoholischer Lösung gleiche Moleküle Quecksilberacetat und Acetyl-anthranilsäure-methylester 1½ Tage stehen, so reagieren nur wenig über 10% durch Bildung des Acetatquecksilber-anthranilsäure-methylesters, so daß dieser Weg zur Gewinnung der Verbindung nicht brauchbar ist. Auch zweistündiges Kochen in wäßriger Lösung oder 7-stündiges Kochen in methylalkoholischer Lösung führt nicht zu dem gewünschten Erfolg.

Die Verbindung wurde jedoch auf folgende Weise in guter Ausbeute gewonnen: 3 g Acetyl-anthranilsäure-methylester werden mit 4.5 g Quecksilberacetat, etwas weniger als berechnet, gut verrieben und das trockne Gemisch im Ölbad auf 120—130° erhitzt. Bereits nach einer halben Stunde reagiert die Schmelze nicht mehr mit Natronlauge. Der erkalteten Schmelze entzieht man durch Extraktion mit Äther den überschüssig angewandten Ester. Das Quecksilber-Substitutionsprodukt wird durch Umkrystallisieren aus sehr verdünntem Alkohol für die Analyse gereinigt. Wegen der außerordentlichen Löslichkeit auch in wenig verdünntem Alkohol muß der in Lösung gebliebene Anteil durch Fällen mit wäßriger Kochsalz-Lösung gewonnen werden. Man erhält so 3.2 g Acetatquecksilber-acetylanthranilsäure-methylester und 2.0 g Chlorquecksilber-acetylanthranilsäure-methylester, so daß die Gesamtausbeute quantitativ ist.

0.1496 g Sbst.: 0.0766 g HgS. — 0.2041 g Sbst.: 0.2304 g CO₂, 0.0530 g H₂O. — 0.1409 g Sbst.: 0.1598 g CO₂, 0.0348 g H₂O. — 0.2222 g Sbst.: 0.2491 g CO₂, 0.0594 g H₂O. — 0.1664 g Sbst.: 4.25 ccm N (16°, 766 mm).

$C_{12}H_{13}O_5NHg$ (451.1).

Ber. C 31.92, H 2.90, N 3.11, Hg 44.34.

Gef. » 30.79, 30.93, 30.58, » 2.91, 2.76, 2.99. » 3.01, » 44.12.

Die Verbindung krystallisiert aus wäßrigem Alkohol in großen, glänzenden Blättchen. In allen organischen Lösungsmitteln, außer Äther und Petroläther, ist sie spielend löslich. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt sie bei 210° (korr. 212°).

Durch Fällung der alkoholischen Mutterlauge bei der Krystallisation des Acetatquecksilber-acetylanthranilsäure-methylesters mit wäßriger Kochsalz-Lösung wurde ein entsprechendes Chlorid als amorpher Körper gewonnen, der

aus Essigäther in feinkristallinen Nadeln erhalten wurde und sich bei der Analyse als rein erwies.

0.1815 g Sbst.: 0.1884 g CO₂, 0.0393 g H₂O. — 0.1440 g Sbst.: 0.0782 g HgS.

C₁₀H₁₀O₃NClHg (427.5). Ber. C 28.07, H 2.36, Hg 46.78.
Gef. » 28.31, » 2.42, » 46.79.

In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist die Substanz wenig löslich, am besten in siedendem Essigäther, aus dem sie in feinen Nadeln kristallisiert. Beim schnellen Erhitzen im Capillarrohr zeigt sie den Schmp. 245—246°.

275. M. Roschdestwiensky: Bemerkung zu der Abhandlung der HHrn. Schneider, Clibbens, Hüllweck und Steibelt: Untersuchungen über Senföle. V.

(Eingegangen am 15. Mai 1914.)

In der angeführten Abhandlung¹⁾ beschreiben W. Schneider und G. Hüllweck u. a. den Allyl-thiocarbaminsäure-methylester. Diese Verbindung wurde schon früher von mir erhalten und 1909 beschrieben²⁾. Die Arbeit, welche äußerer Umstände halber unterbrochen wurde, ist von mir bereits wieder aufgenommen; demnächst soll eine weitere Abhandlung veröffentlicht werden. Zwecks Vermeidung von Kollisionen mit Hrn. Schneider will ich noch mitteilen, daß von mir die Brom-Additionsprodukte der Allylthiourethane und deren Ester untersucht wurden und das Studium der Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf die Thiourethan-ester, sowie einiger Umwandlungsprodukte dieser Ester beendet wird.

¹⁾ B. 47, 1248 [1914].

²⁾ *Jk.* 41, 1438—1454, referiert im C. 1910, I, 910.