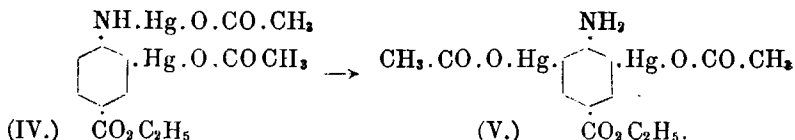


Es steht der Verlauf dieser Reaktionen in gutem Einklang mit den gebräuchlichen Anschauungen, daß die Aminogruppe einen neu eintretenden Substituenten nach *para* und *ortho* orientiert und zwar mit überwiegender Reaktionsgeschwindigkeit in ersterem Falle, und ferner mit den zahlreichen Beobachtungen, wonach ein solcher Substituent erst in die Seitenkette tritt, um von dort aus in den Benzolkern zu gelangen¹⁾.

Es war nun von Interesse, den Verlauf der Reaktion zu verfolgen, wenn die für den Eintritt des Quecksilbers in den Benzolkern so empfängliche *para*-Stellung besetzt ist, wie dies bei dem [*p*-Aminobenzoessäure]-ester der Fall ist. Auch hier ist die Möglichkeit der Bildung von Disubstitutionsprodukten durch zwei in den Kern tretende Acetatquecksilber-Reste gegeben, aber es fehlt dann das Moment des bevorzugten Verlaufes von einer der beiden Reaktionen.

So war es nicht überraschend, daß ein dem obigen Zwischenkörper entsprechendes *N*-Iso-Disubstitutionsprodukt keine Neigung zeigte, seine an Stickstoff gebundene Quecksilbergruppe an ein weiteres Molekül freien Esters abzugeben, vielmehr verlief die Reaktion auch bei Gegenwart von überschüssigem, freiem Ester intramolekular unter Bildung des komplexen Disubstitutionsproduktes im Sinne der Gleichung:



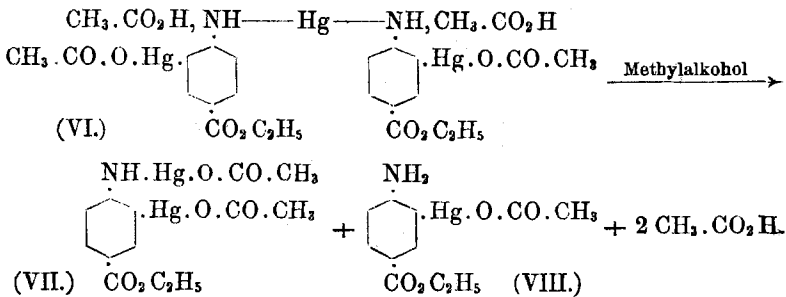
Der intermolekulare Verlauf der Reaktion beim Anthranilsäureester erklärt sich eben leicht durch die Differenz in der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen *para*- und *ortho*-Substitution, so daß die an Stickstoff gebundene Quecksilbergruppe eher in die *para*-Stellung eines fremden Moleküls eintritt, als in die *ortho*-Stellung des eigenen.

Es gelang uns ferner, noch einen eigenartigen Zwischenkörper festzustellen und einen Einblick in seinen Aufbau zu gewinnen. Ließ man nämlich die Mercurierung in methyllkoholischer Lösung bei

¹⁾ Eine sehr übersichtliche Zusammenstellung der diesbezüglichen Literatur findet sich in F. Henrich, Theorien der organischen Chemie, 3. Aufl., S. 401 - 430.

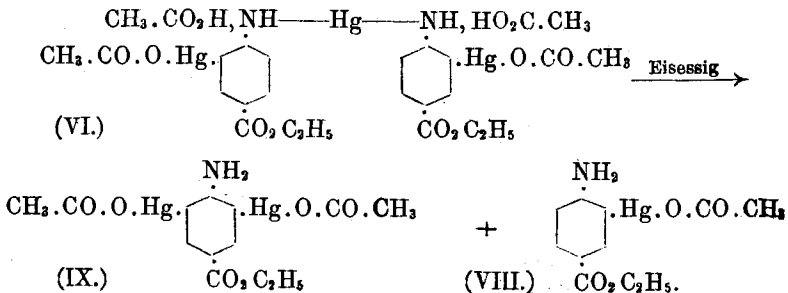
Gegenwart kleiner Mengen Eisessig verlaufen, so erhielten wir eine Verbindung, welche in der Kälte mit Ammoniumsulfid reagierte und an essigsäure Kochsalzlösung genau $\frac{1}{3}$ ihres 51.6 % betragenden Quecksilbergehaltes abgab, unter den gleichen Bedingungen, bei welchen die beiden anderen Zwischenprodukte je die Hälfte abgespalten hatten.

Es ließ sich zeigen, daß dieses Zwischenprodukt bereits durch siedenden Methylalkohol in seine Komponenten gespalten wird, wobei je 1 Molekül des ersten Zwischenkörpers und des komplexen Monosubstitutionsproduktes gebildet wird unter Freiwerden von 1 Molekül Essigsäure, so daß wir den Vorgang glauben in der folgenden Formel wiedergeben zu dürfen:



In der Tat gab der so erhaltene *N*-Iso-Ester nach seiner Trennung vom Monosubstitutionsprodukt, das in Methylalkohol leicht löslich ist, die Hälfte seines Quecksilbers an essigsäure Kochsalzlösung ab.

Ferner aber kann man zu rein komplexen Spaltprodukten gelangen, wenn man den Zwischenkörper statt mit Methylalkohol mit Essigsäure zerlegt. Auch dann verläuft die Spaltung in erster Phase gleich der alkoholischen, aber unter dem Einfluß der Säure wandert die an Stickstoff gebundene Acetatquecksilber-Gruppe in die *ortho*-Stellung zur Aminogruppe, und es resultiert so ein Gemisch gleicher Moleküle Mono- und Diacetatquecksilber-*[p*-amino-benzoesäure]-äthylester, die sich leicht mit Methylalkohol trennen lassen:



Wir gedenken, nun noch den dritten der möglichen Fälle zu untersuchen und demnächst mitzuteilen, wie der Substitutionsvorgang bei dem [*m*-Amino-benzoesäure]-ester verläuft.

Ein Teil der hier beschriebenen Verbindungen ist zu unseren vergleichenden biochemischen Untersuchungen der organischen Quecksilberverbindungen herangezogen worden, speziell zum Studium des Einflusses der Stellungen-Isomerie auf die Desinfektionskraft und auf die Giftwirkung am Warmblüter, worüber wir besonders berichten werden.

Versuche.

N-Iso-diacetatquecksilber-[*p*-amino-benzoesäure]-äthylester (VII).

2 g [*p*-Amino-benzoesäure]-äthylester (1 Mol.) werden in 10 ccm Methylalkohol gelöst und zu einer Lösung von 8 g Mercuriacetat (2 Mol.) in 50 ccm Methylalkohol gegeben (ohne Zusatz von Essigsäure). Nach eintägigem Stehen hat sich die Verbindung als leicht gelb gefärbte, nicht krystallinische Masse abgeschieden. Sie wird abgesaugt und gut mit Methylalkohol und darauf mit Äther ausgewaschen, da eine weitere Reinigung durch Umkrystallisieren nicht ausführbar ist. Die Ausbeute beträgt 7.7 g (93% der Theorie).

Zur Analyse wird die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1759 g Sbst.: 0.1458 g CO₂, 0.0362 g H₂O. — 0.1682 g Sbst.: 3.2 ccm N (19°, 751 mm) — 0.2666 g Sbst.: 0.1816 g HgS.

C₁₂H₁₅O₆NHg₂ (681.1). Ber. C 22.90, H 2.22, N 2.06, Hg 58.73.

Gef. » 22.61, » 2.30, » 2.14, » 53.70.

Die Verbindung schmilzt unscharf bei 245° (unkorr.); sie löst sich in Ammoniak, Eisessig und Mineralsäuren, aber nur unter Zersetzung. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist sie praktisch unlöslich.

Die essigsäure Lösung reagiert nach dem Neutralisieren mit Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniumsulfid unter Abspaltung von HgS. Dementsprechend ist auch eine der beiden Acetatquecksilber-Gruppen in essigsaurer Lösung durch Zusatz von Kochsalzlösung als Sublimat abspaltbar, während Mono-chlorquecksilber-[*p*-amino-benzoesäure]-äthylester ausfällt.

0.658 g Sbst. werden unter gelindem Erwärmen in etwa 4 ccm Eisessig gelöst, mit dem doppelten Volumen Methylalkohol verdünnt und mit etwa 5 ccm NaCl-Lösung (ⁿ/₁) versetzt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und erweist sich nach dem Umkrystallisieren aus Essigäther mit dem Schmp. 223° (unkorr.) und mit einem Hg-Gehalt von 50.2% als identisch mit dem weiter unten beschriebenen

Chlorquecksilber-*[p*-amino-benzoesäure]-äthylester. Seine Menge beträgt 0.362 g (94% der Theorie). Durch Einleiten von H_2S in das ammoniakalisch gemachte Filtrat werden 0.222 g HgS erhalten; es sind somit 49.2%, d. h. praktisch die Hälfte des ursprünglich vorhandenen Quecksilbers als Sublimat abgespalten worden. Somit verläuft die Reaktion im Sinne folgender Formeln:

$$C_6H_5(NH.Hg.O.CO.CH_3)^1(Hg.O.CO.CH_3)^2(CO_2C_2H_5)^4 + 3NaCl \\ + CH_3.CO_2H \rightarrow C_6H_5(NH_2)^1(HgCl)^2(CO_2C_2H_5)^4 + HgCl_2 \\ + 3CH_3.CO_2Na.$$

Überführung des *N*-Iso-diacetatquecksilber-*[p*-amino-benzoesäure]-äthylesters in den Diacetatquecksilber-*[p*-amino-benzoesäure]-äthylester (IX).

1 g *N*-Iso-diacetatquecksilber-*[p*-amino-benzoesäure]-äthylester wird in 3 ccm Eisessig durch Erwärmen gelöst; die Lösung scheidet bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle in kleinen kugelförmigen Aggregaten ab. Man verdünnt mit heißem Wasser und saugt den Krystallbrei nach dem Erkalten ab. Ausbeute: 0.7 g. Nach dem Umkrystallisieren aus viel Aceton zeigt der Ester den Schmp. 254° (unkorr.) und erweist sich somit als der weiter unten beschriebene Diacetatquecksilber-*[p*-amino-benzoesäure]-äthylester; beide Acetatquecksilber-Gruppen sind gegen Ammoniumsulfid auch bei gelindem Erwärmen beständig und somit an den Benzolkern gebunden.

Quecksilber-*N*-iso-diacetatquecksilber-*[p*-amino-benzoesäure]-äthylester (VI).

4 g *[p*-Amino-benzoesäure]-äthylester werden in 8 ccm Methylalkohol gelöst und zu einer Lösung von 8.4 g Mercuriacetat (gleiche Mol.) in 16 ccm Methylalkohol und 8 ccm Eisessig gegeben. Die Masse erstarrt nach etwa einer Stunde zu einem weißen Brei; am nächsten Tage wird der Niederschlag abgesaugt und gut mit Methylalkohol und Ather gewaschen. Die Ausbeute beträgt 8 g. Der Körper besteht, wie die mikroskopische Betrachtung ergibt, aus einheitlichen Kryställchen von rautenförmiger Gestalt. Der Schmelzpunkt, der hier natürlich nur sehr relativen Wert hat, liegt zwischen 230° und 240° (unkorr.).

Zur Analyse wird der Körper im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Essigsäure wird nach Destillation über wäßriger Phosphorsäure durch Titrieren des Destillats mit $\frac{1}{10}$ -Natronlauge bestimmt.

0.3737 g Sbst.: 0.3666 g CO_2 , 0.0962 g H_2O . — 0.2138 g Sbst.: 4.5 ccm N (24°, 761 mm). — 0.4267 g Sbst.: 0.2521 g HgS . — 0.3669 g Sbst.: 0.2175 g HgS . — 0.2726 g Sbst.: 9.18 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{26}H_{22}O_{12}N_2Hg_3$ (1164).

Ber. C 26.80, H 2.77, N 2.41, Hg 51.53, Essigsäure 20.62.

Gef. • 26.61, » 2.87, » 2.40, » 50.91, 51.08, • 20.21.

Die Verbindung löst sich in Ammoniak, sowie in Säuren unter Zersetzung. Methylalkohol nimmt in der Kälte bei Verwendung im großen Überschuß kleine Mengen auf; ebenso Aceton und Essigäther. Beim Kochen tritt auch hier Zersetzung ein. In den übrigen organischen Solvenzien ist sie praktisch unlöslich. Die Substanz reagiert in der Kälte mit Ammoniumsulfid.

Zur Bestimmung des abspaltbaren Quecksilbers wird 0.937 g der Substanz in einer Mischung von 30 ccm Methylalkohol und 2 ccm Eisessig gelöst, mit 10 ccm Essigsäure (50-proz.) und 100 ccm Wasser verdünnt und mit 5 ccm $\frac{1}{1}$ -Kochsalzlösung versetzt. Der gebildete Niederschlag wird nach dem Absetzen abgesaugt; nach dem Trocknen beträgt seine Menge 0.619 g (96% der Theorie), und nach dem Umkrystallisieren erweist er sich mit dem Schmp. 223° (unkorr.) als identisch mit dem bei der obigen Spaltung ebenfalls erhaltenen, weiter unten beschriebenen Chlorquecksilber-Ester.

In dem schwach ammoniakalisch gemachten Filtrat wird das Quecksilber durch Sättigen mit Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt; seine Menge von 0.1841 g entspricht 33.2% des vorhandenen Quecksilbers. In einer weiteren Bestimmung ergaben 1.0252 g 0.1951 g HgS, entsprechend 33.2% des vorhandenen Quecksilbers.

Demnach ist also $\frac{1}{3}$ des vorhandenen Quecksilbers abspaltbar, oder eins von drei Quecksilber-Atomen ist an die Aminogruppe gebunden, da $\frac{2}{3}$ des ursprünglich vorhandenen Quecksilbers als Monochlorquecksilber-Ester isoliert wurden.

a) Spaltung in *N*-Iso-diacetatquecksilber-*[p*-aminobenzoessäure]-äthylester (VII.) und in Mono-acetatquecksilber-*[p*-aminobenzoessäure]-äthylester (VIII.)
mit Methylalkohol.

Durch Kochen mit Methylalkohol läßt sich die Verbindung VI. in ihre Komponenten zerlegen. Wird 1 g in etwa 30 ccm Methylalkohol 2 Stdn. lang am Rückflußkühler gekocht, so tritt allmählich Lösung ein, wobei die Flüssigkeit sich gelblich-grün färbt. Während des Siedens scheidet sich bereits ein weißer, amorpher Körper ab, dessen Menge nach dem Abkühlen in Eis und Absaugen 0.42 g beträgt (72% der Theorie). Diese Verbindung erwies sich als identisch mit dem anfangs beschriebenen *N*-Iso-diacetatquecksilber-Ester; sie enthält 59.4% Hg, gegen 58.7% der Theorie. 0.2053 g derselben geben bei der Spaltung mit Kochsalzlösung 0.0651 g HgS oder 46% des vorhandenen Quecksilbers, also rund die Hälfte.

Aus der methylalkoholischen Mutterlauge krystallisiert beim Verdünnen mit Wasser der Acetatquecksilber- $[p$ -amino-benzoesäure]-äthylester; sein Schmp. 228° stimmt mit dem des weiter unten beschriebenen Präparates überein. Die Ausbeute beträgt: 0.2 g (55% der Theorie); der Quecksilbergehalt 47.4% (theor. 47.27%). In der Mutterlauge ließen sich außerdem 2 Moleküle Essigsäure durch Titration bestimmen.

Demnach ist die Spaltung im Sinne der auf S. 1779 der Einleitung gegebenen Gleichung verlaufen, und wir halten uns somit für berechtigt, die dort angegebene Formel anzunehmen, in welcher ein Atom Quecksilber als Brücke zwischen den Stickstoff-Atomen zweier Monoacetatquecksilber- $[p$ -amino-benzoesäure]-ester steht.

b) Spaltung in Mono-acetatquecksilber- $[p$ -amino-benzoesäure]-ester (VIII.) und in Di-acetatquecksilber- $[p$ -amino-benzoesäure]-ester (IX.) mit Eisessig.

2.8 g Zwischenkörper (VI.) werden in etwa 20 ccm Eisessig eingetragen und mehrere Stunden auf dem siedenden Wasserbade erwärmt, wobei Lösung eintritt.

Zur Isolierung der Spaltprodukte wurde der Eisessig im Vakuum abdestilliert und der krystallinsche Rückstand mit wenig kaltem Methylalkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung wurde zur Gewinnung des extrahierten Anteils als Chlorquecksilberester mit Kochsalzlösung versetzt und ergab eine Ausbeute von etwa 0.9 g (= 85% d. Th.). Nach Analyse und Eigenschaften erwies sich die Verbindung als identisch mit dem nachfolgend beschriebenen Mono-chlorquecksilber- p -amino-benzoesäure-äthylester.

Der Rückstand wurde aus Essigäther umkrystallisiert, ergab etwa 1.2 g (= 75%) Ausbeute neben kleinen Mengen Mercuracetat und erwies sich nach Analyse und Eigenschaften identisch mit dem weiter unten beschriebenen Di-acetatquecksilber- $[p$ -amino-benzoesäure]-äthylester.

Acetatquecksilber- $[p$ -amino-benzoesäure]-äthylester (VIII.).

Diese Verbindung ist in reinem Zustande bei der Reaktion ihrer Komponenten zu gleichen Molekülen weder in alkoholischer Lösung, noch in Eisessig oder in einer Mischung derselben zu erhalten; stets ist ihre Bildung von dem Entstehen des Diacetats oder dessen N -Iso-meren begleitet.

Am besten erhält man sie nach den folgenden Methoden: Ein Gemisch von 3 g $[p$ -Amino-benzoesäure]-äthylester und 6.3 g Mercuri-acetat (gleiche Mol.) wird im Glycerinbade erhitzt; bei 130° schmilzt

es zusammen; bei weiterer Steigerung der Temperatur siedet ein Teil der Essigsäure fort, und bei 160° erstarrt die Masse zu einem gelblichen, durchlöcherten Kuchen. Nach dem Erkalten und Zerkleinern wird sie mit heißem Methylalkohol extrahiert, diese Lösung eingeeengt und mit heißem Wasser verdünnt. Der Acetatquecksilberester krystallisiert dann, zumal beim Abkühlen, in schönen, büschelförmig vereinigten Nadeln von rein weißer Farbe aus. Man erhält so 2.3 g, ohne Verarbeitung der Mutterlauge. (In der Mutterlauge läßt sich der nicht mercurierte Ester durch Ausschütteln mit Äther nachweisen; es wurden so 0.8 g [statt 1 g] erhalten.) Der extrahierte Rückstand besteht zum größten Teil aus Diacetatquecksilberester, der etwas acetyliert ist.

Den Acetatquecksilber-*[p*-amino-benzoesäure]-äthylester erhält man auch beim Mercurieren in methylalkoholischer oder essigsaurer Lösung. 3 g [*p*-Amino-benzoesäure]-äthylester und 6.3 g Mercuriacetat (gleiche Mol.) werden in 24 ccm Eisessig warm zusammengegeben. Nach 24 Stdn. beträgt die Menge des krystallinischen Niederschlages 6 g; bei einem Hg-Gehalt von 50.6%. Durch Extrahieren mit siedendem Methylalkohol gewinnt man daraus 3.3 g Acetatquecksilberester; der Rückstand ist Diacetatquecksilberester. Bei keiner Methode jedoch entsteht der erstere als Hauptprodukt.

Der Acetatquecksilber-*[p*-amino-benzoesäure]-äthylester läßt sich leicht aus Methylalkohol und Wasser umkrystallisieren.

Die Analyse erfolgte nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphor-pentoxyd bei 56°.

0.1671 g Sbst.: 0.1913 g CO₂, 0.0483 g H₂O. — 0.2971 g Sbst.: 7.4 ccm N (26°, 762 mm). — 0.1500 g Sbst.: 0.0824 g HgS. — 0.1545 g Sbst.: 0.0849 g HgS.

C₁₁H₁₃O₄NHg (423.1). Ber. C 31.20, H 3.10, N 3.31, Hg 47.27.

Gef. • 31.23, » 3.24, » 3.19, » 47.12, 47.35.

Der Ester schmilzt im Capillarröhrchen bei 182° unvollständig, um nach darauf erfolgendem Erstarren erneut bei 228° (unkorr.) zu schmelzen. Er löst sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wie Methylalkohol, Essigäther, Chloroform, auch in verdünnter Essigsäure und in geringem Maße in Wasser. Schwer löslich ist er in Äther und Petroläther. Mit Ammoniumsulfid bildet er ein beständiges gelbes Sulfid, das erst nach längerem Kochen HgS abspaltet. Den in den Mutterlauge noch enthaltenen Ester kann man durch Fällen mit wäßriger Kochsalzlösung vollständig als Chlorquecksilberester gewinnen.

Chlorquecksilber- $[p$ -amino-benzoesäure]-äthylester,
 $C_6H_5(NH_2)(HgCl)(CO_2C_2H_5)^2$.

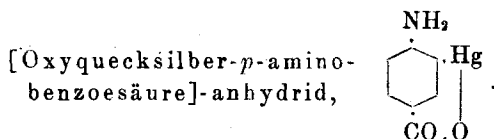
1 g Acetatquecksilber- $[p$ -amino-benzoesäure]-äthylester wird mit 25 ccm Methylalkohol und 1 ccm Eisessig erwärmt. Der Ester geht in Lösung. Man versetzt mit 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaCl-Lösung (2 Mol.). Das Chlorid fällt schon in der Siedehitze. Nach dem Erkalten wird abgesaugt; Ausbeute nach dem Trocknen 0.9 g gegen 0.94 g der Theorie. Das Chlorid fällt aus Wasser in schmalen Prismen, die aus kleinen Nadeln zusammengesetzt sind. Aus dem *N*-Iso-Diacetatquecksilber- $[p$ -amino-benzoesäure]-äthylester kann das Chlorid auf die bei dem genannten Körper angegebene Weise hergestellt werden.

Der Chlorquecksilberester besitzt eine rein weiße Farbe; schmilzt im Capillarröhrchen bei 223° (unkorr.). In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist er schwer löslich. Zum Umkrystallisieren verwendet man am besten Essigäther, aus dem man mit Petroläther das Chlorid abscheidet. Das Verhalten gegen Ammoniumsulfid ist ein beständiges wie beim Acetatquecksilberester.

Die Analyse erfolgte nach dem Umkrystallisieren und Trocknen im Vakuum über Phosphoroxyd bei 56° .

0.2530 g Sbst.: 0.2509 g CO_2 , 0.0590 g H_2O . — 0.1842 g Sbst.: 5.41 ccm N (21° , 749 mm). — 0.2332 g Sbst.: 0.0838 g AgCl (nach Pringsheim). — 0.2225 g Sbst.: 0.1289 g HgS.

$C_9H_{10}NO_2ClHg$ (399.6). Ber. C 27.03, H 2.52, N 3.51, Cl 8.87, Hg 50.06.
 Gef. » 27.02, » 2.62, » 3.30, » 8.89, » 49.92.



3.1 g Acetatquecksilber- $[p$ -amino-benzoesäure]-äthylester werden fein gepulvert in 40 ccm Wasser suspendiert und dazu 16.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge ($2\frac{1}{4}$ Mol.) gegeben. Nach kurzem Kochen tritt Lösung ein, der Ester wird verseift und die Acetatgruppe abgespalten; in der Lösung befindet sich jetzt oxyquecksilber- $[p$ -amino-benzoesaures] Natrium. Durch Zusatz von 9.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure ($\frac{1}{4}$ Mol.) wird das in der Überschrift formulierte Anhydrid als weißer, flockiger Niederschlag gefällt. Ein Überschuß von Säure ist zu vermeiden, da das Anhydrid darin unter Salzbildung löslich ist. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es sehr schwer löslich. Die Ausbeute beträgt 2.4 g entsprechend der Theorie.

0.2318 g Sbst.: 0.2152 g CO₂, 0.0340 g H₂O. — 0.2641 g Sbst.: 0.1601 g HgS.

C₇H₅O₂NHg (335.1). Ber. C 25.08, H 1.49, Hg 59.70.
Gef. » 25.32, » 1.64, » 59.51.

In ammoniakalischer Lösung gibt Amoniumsulfid erst beim Erhitzen eine Abscheidung von Quecksilbersulfid. In wäßrigen Lösungen verschiedener Salze, wie Natriumthiosulfat, Jodkalium, Chlorkalium, sowie in Ammoniak und Alkalien ist das Anhydrid wie andere Oxyquecksilber-carbonsäure-anhydride löslich unter Bildung der betreffenden Salze.

Diacetatquecksilber-[*p*-amino-benzoessäure]-
äthylester (IX.).

1 g [*p*-Amino-benzoessäure]-äthylester wird in 3 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 4.2 g Mercuriacetat (2 Mol.) in 10 ccm Eisessig versetzt. Am nächsten Tage haben sich an der Oberfläche der Flüssigkeit einige Krystalle, lange Nadeln, gebildet. Nach dem Umschütteln beginnt die Krystallisation in der Flüssigkeit, und nach weiteren 24 Stdn. ist diese von einer verfilzten Krystallmasse durchsetzt. Diese wird abgesaugt, mit etwas Methylalkohol und Äther gewaschen. Sie bestehen aus reinem Diacetatquecksilber-[*p*-amino-benzoessäure]-äthylester. Man erhält so 1.4 g reine Substanz. Der Rest findet sich in der Eisessig-Mutterlauge vermischt mit etwas Acetyl-derivat, von dem er nicht leicht zu trennen ist. Der Diacetatquecksilberester schmilzt im Capillarrohr bei 255—257° (unkorr.). Er löst sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nur wenig, besser auf Zusatz von Eisessig. Aus Essigäther krystallisiert er in glatten Nadeln.

Zur Analyse wird der Diacetat-ester nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol und Eisessig im Vakuum über Phosphorperoxyd und Kaliumhydroxyd bei 56° getrocknet.

0.2188 g Sbst.: 0.1831 g CO₂, 0.0456 g H₂O. — 0.2094 g Sbst.: 3.9 ccm N (21°, 748 mm). — 0.3138 g Sbst.: 0.2138 g HgS.

C₁₂H₁₅O₆NHg₂ (681.1). Ber. C 22.90, H 2.22, N 2.06, Hg 58.73.
Gef. » 22.82, » 2.33, » 2.09, » 58.71.

Diacetatquecksilber-[*p*-acetyl-amino-benzoessäure]-äthyl-
ester, C₈H₇(NH.CO.CH₃)¹(Hg.O.CO.CH₃)₂^{2,5}(CO₂C₂H₅)⁴.

Um sicher zu gehen, daß die Aminogruppe im Diacetatquecksilber-ester nicht durch Quecksilber substituiert ist, wurde sein Acetyl-derivat hergestellt.

3 g Diacetatquecksilber-[*p*-amino-benzoessäure]-äthylester werden mit 10 ccm Eisessig und 1 ccm Essigsäure-anhydrid erwärmt. Der Ester geht vollständig in Lösung, und gleich darauf beginnt schon in

der Wärme die Abscheidung eines weißen, krystallinischen Körpers. Nach dem Abkühlen ist die ganze Masse breiartig erstarrt. Man verdünnt mit etwas Methylalkohol, saugt ab und wäscht mit Methylalkohol aus. Getrocknet wird im Vakuum über Schwefelsäure. Die Ausbeute beträgt so 2.7 g.

Das Acetylderivat läßt sich aus wäßrigem Alkohol umkrystallisieren; besser kommt man zum Ziele, wenn man es in Eisessig löst und die Lösung mit heißem Wasser verdünnt. Es krystallisiert dann in kleinen Nadeln, die kugelförmig angeordnet sind. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt es bei 247° (unkorr.).

0.2525 g Sbst.: 0.2278 g CO₂, 0.0537 g H₂O. — 0.2422 g Sbst.: 4.20 ccm N (18°, 759 mm). — 0.2933 g Sbst.: 0.1880 g HgS.

C₁₅H₁₇O₇NHg₂ (723.1). Ber. C 24.89, H 2.37, N 1.94, Hg 55.32.
Gef. » 24.61, » 2.54, » 2.00, » 55.23.

Dichlorquecksilber-[*p*-amino-benzoesäure]-äthylester,
C₈H₇(NH₂)(HgCl)₂^{2.6}(CO₂C₂H₅)⁴.

Zum Unterschiede von *N*-Iso-diacetatquecksilber-[*p*-amino-benzoesäure]-äthylester bildet sich beim Behandeln des Diacetatquecksilber-[*p*-amino-benzoesäure]-äthylesters mit Kochsalzlösung ein Dichlorid. 1 g Diacetatquecksilber-ester wird in 120 ccm Methylalkohol und 60 ccm Eisessig durch Kochen zur Lösung gebracht und in der Hitze mit 10 ccm $\frac{1}{1}$ -*n*. Natriumchlorid-Lösung gefällt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird der Niederschlag abfiltriert; die Ausbeute beträgt 0.9 g (theoretisch 0.94 g). Das ausgefallene Dichlorid ist gut krystallinisch; es besteht aus kleinen Nadeln. In Essigäther löst es sich nicht viel, gut dagegen in Aceton. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt es bei 270° (unkorr.). Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 56° getrocknet.

0.2811 g Sbst.: 0.1788 g CO₂, 0.0404 g H₂O. — 0.2321 g Sbst.: 0.1688 g HgS.

C₈H₇O₂NCl₂Hg₂ (634). Ber. C 17.04, H 1.43, Hg 63.09.
Gef. » 17.35, » 1.61, » 62.67.