

nicht gefärbt. Alle Lösungen in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln fluorescieren blau.

0.0963 g Sbst.: 0.2005 g CO<sub>2</sub>, 0.0415 g H<sub>2</sub>O. — 0.2034 g Sbst.: 8.6 ccm N (21°, 762 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NCIS (295.7). Ber. C 56.84, H 4.77, N 4.74.

Gef. » 56.80, » 4.82, » 4.92.

Acetyl-Verbindung: Aus Alkohol farblose, prismatische Säulen, Schmp. 157—158°. Misch-Schmelzpunkt mit der Ausgangssubstanz 125°. Löslichkeit wie vorhin, nur in Alkohol löslicher.

0.1859 g Sbst.: 6.95 ccm N (24°, 772 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>NCIS (337.7). Ber. N 4.15. Gef. N 4.36.

Die Substanz enthält wahrscheinlich 1 Mol. Wasser. Die Krystalle werden beim Liegen an der Luft schnell blind; nach 24 Stdn. gef. 1.86, ber. 5.07 % H<sub>2</sub>O für 1 Mol.

Hamburg, Chem. Abteilung des Instituts für Schiffs- und Tropenkrankheiten.

## 211. Georg Sachs: Über die Zersetzung des Thiol-essigsäure-esters durch Quecksilbersalze, ein Beitrag zur Chemie der Mercaptide des Quecksilbers.

[Aus d. II. Chem. Institut d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 26. Mai 1921.)

W. Michler<sup>1)</sup> erwähnt, daß der Äthylester der Thiol-essigsäure durch konzentrierte Lauge erst bei längerem Erhitzen verseift wird. Dabei entstehen, wie ganz allgemein aus den Estern von Thiol-säuren, das Mercaptan und die Sauerstoffsäure, in diesem Falle Äthylmercaptan und Essigsäure. Um so bemerkenswerter ist es, daß Mercurisalze beinahe augenblicklich und ohne Erwärmen eine Spaltung des Esters in gleichem Sinne bewirken können. Wird eine alkoholische Quecksilberacetat-Lösung mit dem Thiolsäure-ester versetzt, so kann man sofort durch Zusatz von Wasser und Kochsalz-Lösung Ausscheidung des wohlbekanntes Äthylmercapto-quecksilberchlorids, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.S.HgCl<sup>2)</sup>, erzielen.

Die Gegenwart von Acetat scheint für diese Reaktion förderlich, wenn auch nicht notwendig zu sein. Wird statt des Quecksilberacetats sogleich das Quecksilberchlorid in absolut-alkoholischer Lösung angewandt<sup>3)</sup>, so setzen sich auch bei längerem Stehen trotz der Schwerlöslichkeit des Mercapto-queck-

<sup>1)</sup> A. 176, 187 [1875].

<sup>2)</sup> H. Debus, A. 72, 18 [1849].

<sup>3)</sup> Der Versuch wurde mit äquimolekularen Mengen in 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-proz. Sublimat-Lösung ausgeführt.

silberchlorids in Alkohol kaum einige Kryställchen davon ab. Nach Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Natriumacetat erfolgt die Ausscheidung ganz allmählich, ohne den Natriumacetat-Zusatz aber ebenfalls, nur viel spärlicher. Ein nebenbei unternommener Versuch mit Quecksilberchlorid und einem großen Überschuß von Thiol-säureester in Äther ließ beim Abdstillieren des Lösungsmittels — wobei schon etwas Substanz ansiefel — sich plötzlich unter heftiger Reaktion und Bildung von Salzsäure-Nebeln das Mercapto-quecksilberchlorid absetzen. Bei diesem Versuche gelang es auch, nach Schütteln des übergegangenen Äthers mit Wasser die andere Zerfallskomponente als Essigsäure qualitativ nachzuweisen.

Es liegt nahe, die intermediäre Bildung eines Additionsprodukts zwischen Thiolsäure-ester und Quecksilbersalz anzunehmen. Verbindungen zwischen organischen Thiokörpern und Quecksilbersalzen zersetzen sich ja vielfach unter Bildung von Quecksilbersulfid. S. Smiles<sup>1)</sup> nimmt an, daß die Umsetzung zwischen Mercaptanen und Quecksilberjodid zu Mercapto-quecksilberjodid über eine Doppelverbindung der Formel  $\begin{matrix} R > \\ H > \end{matrix} S < \begin{matrix} J \\ HgJ \end{matrix}$  führe. Diese Ansicht ist zwar experimentell nicht begründet, würde aber, auf den vorliegenden Fall angewendet, die einfachste Erklärung geben. Jedenfalls war es von Interesse zu erfahren, welche Verbindung in der wäßrig-alkoholischen Lösung des mit essigsaurem Quecksilber ausgeführten Versuches vor dem Natriumchlorid-Zusatz enthalten sei. Versuche, die in dieser Richtung angestellt wurden, machten es nun wahrscheinlich, daß hier bereits das dem Mercaptochlorid entsprechende Acetat,  $C_2H_3.S.Hg.O.CO.CH_3$ , gelöst vorliege. Dieses Acetat scheidet sich nämlich krystallinisch aus, wenn Mercuriacetat mit dem Thiolsäure-ester in Essigsäure-anhydrid zusammentrifft, und ist in wäßrigem Alkohol löslich. Die Lösung in Wasser gibt mit Kochsalz einen Niederschlag von Mercapto-quecksilberchlorid.

Von den Äthylmercapto-quecksilbersalzen sind außer dem Chlorid bisher nur das Bromid<sup>2)</sup>, das Jodid<sup>3)</sup>, das Nitrat<sup>3)</sup> und das Nitrit<sup>4)</sup> bekannt. Das Acetat der Methylverbindung wurde von A. Bertram<sup>5)</sup> in Form des Doppelsalzes  $(CH_3.S)_2Hg, 2Hg(CO_2CH_3)_2$  aus Wasser erhalten. Aus Essigsäure-anhydrid fällt durch den Thiol-essigsäure-äthylester je nach den angewandten Mengen entweder das Äthylmercapto-quecksilberacetat als solches oder die der eben erwähnten

<sup>1)</sup> Soc. 77, 160 [1900].

<sup>2)</sup> C. L. Jackson und A. Oppenheim, B. 8, 1032 [1875]; K. A. Hofmann und W. O. Rabe, Z. a. Ch. 17, 26 [1898].

<sup>3)</sup> K. A. Hofmann und W. O. Rabe, Z. a. Ch. 17, 26 [1898].

<sup>4)</sup> Pr. Ch. Rây, Soc. 109, 131; zitiert nach C. 1916, II 122.

<sup>5)</sup> B. 25, 63 [1892].

analoge Doppelverbindung aus. Da diese mit dem einfachen Acetat in ihren physikalischen Eigenschaften große Übereinstimmung zeigt, ist sie wohl besser durch die Formel  $2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{Hg}\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{Hg}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$  als durch die Bertramsche Formulierung charakterisiert. Auch bei Verwendung von Mercaptan an Stelle seines Esters unter gleichen Versuchsbedingungen wurde eben dieser Körper erhalten.

Demgegenüber wird das Mercapto-quecksilberchlorid bei dem eingangs besprochenen Versuch auch bei stark wechselndem Mengenverhältnis der reagierenden Bestandteile immer als solches ausgeschieden. W. G. Emmett und H. O. Jones<sup>1)</sup> haben durch Zersetzung des  $\beta$ -Thiophosphorsäure-trimethylesters,  $\text{CH}_3\cdot\text{S}\cdot\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$ , mit Quecksilberchlorid, also durch eine mit der hier beschriebenen verwandte Reaktion, die Additionsverbindung  $\text{Hg}(\text{SCH}_3)_2$ ,  $2\text{HgCl}_2$  erhalten, die sie aber auf ihre Einheitlichkeit nicht näher untersucht zu haben scheinen. Um die Möglichkeit der Bildung einer ähnlichen Verbindung im vorliegenden Fall zu prüfen, wurde eine solche durch Schütteln des Äthylmercapto-quecksilberchlorids mit einer Quecksilberchlorid-Äther-Lösung darzustellen gesucht. Der entstandene Körper hatte die Formel  $\text{Hg}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $3\text{HgCl}_2$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{HgCl}$ ,  $\text{HgCl}_2$  und war durch seinen Schmelzpunkt von seinen Komponenten scharf unterschieden.

### Versuche.

#### 1. Äthylmercapto-quecksilberchlorid aus Thiol-essigsäure-äthylester.

Der Thiol-essigsäure-äthylester wurde nach der Vorschrift von W. Michler<sup>2)</sup> hergestellt, das Mercuriacetat in der 10-fachen Gewichtsmenge Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser und Eisessig gelöst. Diese Lösung wurde mit dem Thiolsäure-ester versetzt, mit dem gleichen Raumteil Wasser verdünnt und hierauf mit 20-proz. Kochsalz-Lösung gefällt. Obgleich diese Fällung auch eintrat, wenn die Operationen rasch hintereinander erfolgten, so wurde das Reaktionsgemisch doch nach dem Ester-Zusatz einige Zeit stehen gelassen und mußte dann vor dem Verdünnen von etwas ausgeschiedenem Mercurio-salz befreit werden.

Verwendet wurden: 1. auf 1.2 g Ester 2 g, also die Hälfte der molekularen Menge Quecksilberacetat, 2. auf 0.1 g Ester 0.3 g, also die äquimolekulare und 3. auf dieselbe Menge des Esters die doppelmolekulare Menge, das sind 0.6 g des Quecksilbersalzes. In allen drei Fällen wurden Niederschläge von gleichem Aussehen und gleichem Verhalten beim Erhitzen in einer Ausbeute von 80 bis gegen 100% der Theorie erhalten. Die Analysen

<sup>1)</sup> Soc. 99, 716 [1911].

<sup>2)</sup> A. 176, 181 [1875].

wurden mit dem aus dem ersten Versuch stammenden Körper wegen dessen Schwerlöslichkeit ohne weitere Reinigung vorgenommen (Resultate I.). Ein Teil davon wurde aus Xylol umkrystallisiert, in dem er sich beim Kochen, wenn auch schwierig, löste, um sich beim Erkalten in mikroskopischen sechs-eckigen Blättchen abzusetzen (Resultate II.).

I. 0.2200 g Sbst.: 0.1720 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2129 g Sbst.: 0.1007 g AgCl. — II. 0.1369 g Sbst.: 0.0409 g CO<sub>2</sub>, 0.0168 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ClSHg. Ber. C 8.08, H 1.70, Cl 11.93, S 10.79.

Gef. » 8.15, » 1.37, » 11.70, » 10.74.

## 2. Äthylmercapto-quecksilberacetat aus Thiol-essigsäure-äthylester.

Wird Mercuri-acetat mit etwas Essigsäure-anhydrid gekocht, so geht es in Lösung, um sich beim Erkalten wieder auszuscheiden. Wird zu lange erhitzt, so fällt eine von J. Sand und Fr. Singer<sup>1)</sup> näher untersuchte quecksilber-organische Verbindung aus. Wird jedoch unter Vermeidung andauernden Erwärmsens zur heißen Lösung etwas Thiolessigsäure-ester zugesetzt, so bleibt sie beim Erkalten zunächst klar, setzt aber alsbald Krystalle einer neuartigen Verbindung ab.

0.8 g Quecksilberacetat wurden in der 5-fachen Gewichtsmenge Essigsäure-anhydrid gelöst und mit 0.4 g Ester (molekulares Verhältnis 2:3) versetzt. Die ausgeschiedenen Krystalle, 0.5 g, bildeten unter dem Mikroskop Stäbchen und waren in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer- bis unlöslich, außer in wäßrigem Alkohol, dann in heißem Chloroform und Xylol, die sie beide unter Zersetzung aufnahmen. In Wasser waren sie sehr leicht löslich und gaben dann mit Natriumchlorid, Kalilauge und Natriumcarbonat Fällung. Die Kochsalz-Fällung gab, aus Xylol umkrystallisiert, die sechseckigen Blättchen des Mercaptochlorids. Aus Wasser wurde der Körper mit dem Schmp. 140—146° erhalten.

Die Analysen wurden teils mit dem Rohprodukt (Resultate I.), teils mit der unkrystallisierten Probe (Resultate II.) vorgenommen. Abgesehen davon, daß die Substanz wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit bei der Verbrennung Schwierigkeiten machte, scheint sie nicht ganz rein vorgelegen zu sein.

I. 0.2080 g Sbst.: 0.1073 g CO<sub>2</sub>, 0.0433 g H<sub>2</sub>O, 0.1284 g Hg. — 0.1582 g Sbst.: 0.1079 g BaSO<sub>4</sub>. — II. 0.1779 g Sbst.: 0.0939 g CO<sub>2</sub>, 0.0369 g H<sub>2</sub>O, 0.1093 g Hg.

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>SHg. Ber. C 14.97, H 2.51, S 10.00, Hg 62.54.

Gef. » 14.07, 14.40, » 2.33, 2.32, » 9.37, » 61.73, 61.44.

<sup>1)</sup> B. 36, 3707 [1903].

3. Doppelsalz des Äthylmercapto-quecksilberacetats,  
 $2C_2H_5.S.Hg.CO_2CH_3, Hg(CO_2CH_3)_2,$   
 aus Thiol-essigsäure-äthylester.

In einem weiteren Versuche wurden 0.6 g Quecksilberacetat mit 0.4 g (2 Mol.) Thiolsäure-ester zur Reaktion gebracht und 0.2 g der früheren Verbindung erhalten. Zu dem Filtrat wurden von neuem 0.4 g essigsäures Quecksilber, in Essigsäure-anhydrid gelöst, zugefügt, so daß jetzt 1 Mol. des Esters beinahe 1 Mol. des Quecksilbersalzes entsprach. Die daraufhin ausfallenden 0.4 g waren von etwas anderer Beschaffenheit. Sie zeigten unter dem Mikroskop ausgebauchte Krystallformen, gaben bei 140—142° eine unvollständige Schmelze, die sich bei 144—146° zersetzte und färbte sich beim Betupfen mit Kalilauge gelb. Sie lösten sich auch in Wasser, — in heißem Chloroform und Benzol unter Zersetzung. Daß sie eine chemische Verbindung und kein bloßes Gemenge mit Quecksilberacetat waren, ging daraus hervor, daß sie im Gegensatz zu diesem beim Kochen ihrer wäßrigen Lösung kein Quecksilberoxyd absetzten und (im folgenden Versuch) auf einem anderen Wege von gleicher Zusammensetzung erhalten wurden.

0.2414 g Sbst. 0.1262 g  $CO_2$ , 0.0419 g  $H_2O$ , 0.1504 g Hg. — 0.1495 g Sbst. 0.0682 g  $BaSO_4$ .

$C_{12}H_{22}O_8S_2Hg_3$  Ber. C 15.00, H 2.31, S 6.68, Hg 62.68.  
 Gef. • 14.26, • 1.94, • 6.27, » 62.30.

4. Doppelsalz des Äthylmercapto-acetats aus  
 Äthylmercaptan.

1 g essigsäures Quecksilber wurde in etwa 5 g Essigsäure-anhydrid gelöst und mit 0.4 g (2 Mol.) Äthylmercaptan versetzt. Die Lösung färbte sich etwas gelb, beim Erkalten erfolgte keine Wiederausscheidung des Quecksilberacetats, aber auch sonst keine Krystallbildung, da das Quecksilber wahrscheinlich als Mercaptid,  $Hg(SC_2H_5)_2$ , gelöst blieb. Wurde nochmals mit der gleichen Menge Quecksilberacetat in Essigsäure-anhydrid-Lösung versetzt, so bildeten sich Krystalle von Aussehen und Eigenschaften des Acetat-Doppelsalzes, die durch geringe Verunreinigungen schwach gelblich gefärbt waren.

0.1670 g Sbst.: 0.0821 g  $BaSO_4$  0.1956 g Sbst. 0.0983 g  $BaSO_4$ .

$C_{12}H_{22}O_8S_2Hg_3$  Ber. S 6.68 Gef. S 6.75, 6.90.

5. Doppelsalz des Äthylmercapto-quecksilberchlorids,  
 $C_2H_5.S.HgCl, HgCl_2.$

2.5 g fein gepulvertes Mercapto-quecksilberchlorid wurden mit einer gesättigten Ätherlösung von 3 g Quecksilberchlorid eine Woche

lang intensiv geschüttelt. Dann wurde abgesaugt und so lange mit Äther nachgewaschen, bis bei weiterem Waschen nur noch eine konstante geringe Menge von Quecksilberchlorid in den Äther ging. Der so gereinigte Körper schmolz bei 150° unt. Zers., während die Verbindung  $C_2H_5 \cdot S \cdot HgCl$  bis 250° nicht schmilzt.

0.1884 g Sbst.: 0.0305 g  $CO_2$ , 0.0168 g  $H_2O$ . — 0.1826 g Sbst.: 0.0297 g  $CO_2$ , 0.0147 g  $H_2O$ . — 0.2558 g Sbst.: 0.1900 g  $AgCl$ , 0.1798 g  $Hg$ . — 0.2343 g Sbst.: 0.0979 g  $BaSO_4$ .

$C_2H_5Cl_3SHg_2$  Ber. C 4.22, H 0.89, Cl 18.71, S 5.64, Hg 70.55.  
Gef. » 4.42, 4.44, » 1.00, 0.90, » 18.37, » 5.74, » 70.29.

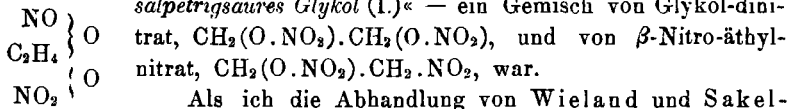
Unter dem Mikroskop zeigten sich feine Nadelchen neben stärkeren Säulen, doch blieb die Beschaffenheit einer Probe beim Schütteln in einer frischen Sublimat-Äther-Lösung unverändert, womit die Einheitlichkeit ihrer Zusammensetzung bewiesen war.

## 212. Richard Anschütz und Alfred Hilbert: Über die Einwirkung von Salpetersäure auf $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthan und $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthylen.

[Mitteilung aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 10. Mai 1921.)

Vor einiger Zeit veröffentlichten Heinrich Wieland und Euklid Sakellarios<sup>1)</sup> eine erfolgreiche Untersuchung: »Die Nitrierung des Äthylens«, in der sie zeigten, daß das von August Kekulé<sup>2)</sup> vor 50 Jahren bei dieser Reaktion beobachtete Öl — nach ihm »salpetersalpetersaures Glykol (I.)« — ein Gemisch von Glykol-dinitrat,  $CH_2(O \cdot NO_2) \cdot CH_2(O \cdot NO_2)$ , und von  $\beta$ -Nitro-äthyl-nitrat,  $CH_2(O \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot NO_2$ , war.



Als ich die Abhandlung von Wieland und Sakellarios las, kamen mir meine vor 30 Jahren gemeinsam mit Eugen Romig<sup>3)</sup> ausgeführten Untersuchungen: »Über die Einwirkung von Salpetersäure auf unsymmetrisches Diphenyl-äthan« wieder in den Sinn, in deren Verlauf wir auch das  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-äthylen mit Salpetersäure behandelt hatten.

Nach Verabredung mit Hrn. Wieland, dem diese Abhandlung entgangen war, nahm ich meine alte Arbeit, unterstützt von Hrn. cand. chem. Alfred Hilbert, wieder auf, wesentlich um die damals aufgestellten Konstitutionsformeln der Nitrierungsprodukte erneut auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

<sup>1)</sup> B. 53, 201 [1920].    <sup>2)</sup> B. 2, 329 [1869].    <sup>3)</sup> A. 233, 327 [1886].