

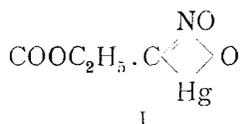
# Zur Kenntnis der Quecksilberverbindungen des Nitroessigsäureäthylesters

von

W. Prager.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1912.)

Aus Ammonium-*aci*-nitroessigester und Quecksilberchlorid entsteht nach den Untersuchungen von Scholl und Nyberg<sup>1</sup> Mercuri-*aci*-nitroessigesteranhydrid



als weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Ich habe auf Veranlassung von Herrn Prof. Scholl über die Entstehungsweise und über die Umsetzung dieser Verbindung mit Salzsäure und Natronlauge einige Versuche angestellt, über die im folgenden kurz berichtet werden soll.

Die Verbindung bildet sich offenbar über ein Zwischenglied, über dessen Natur, obwohl es nicht gefaßt worden ist, kein Zweifel bestehen kann, wenn man Vorgänge bei benachbarten Reihen ins Auge faßt. Aus Natrium-*aci*-nitroäthan und Quecksilberchlorid entsteht nämlich kein dem Mercuri-*aci*-nitroessigesteranhydrid entsprechendes Salz, sondern ein

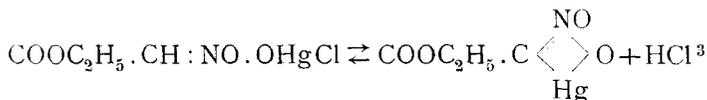
<sup>1</sup> Berl. Ber., 39, 1956 (1906). Aus konzentrierten wässerigen Lösungen von Ammonium-*aci*-nitroessigester und Silbernitrat entsteht ein dicker Brei des Silbersalzes  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{NAg}$ . Ber. Ag 44·97<sup>0</sup>/<sub>10</sub>; gef. Ag 44·22<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

Nitroäthanquecksilberchlorid  $C_2H_4O_2NHgCl$ ,<sup>1</sup> das nach Nef<sup>2</sup> die Zusammensetzung eines Mercurichlorid-*aci*-nitroäthans der Formel  $CH_3.CH:NO.OHgCl$  hat. Diesem in Wasser keineswegs unlöslichen Salze (V. Meyer, a. a. O.) entspricht offenbar das bei der Entstehung des Mercuri-*aci*-nitroessigesteranhydrids anzunehmende, wasserlösliche Zwischenglied, dem somit im Gegensatz zu der Annahme von Scholl und Nyberg die Formel



II

eines Mercurichlorid-*aci*-nitroessigesters zuzuweisen ist. Dieses Salz ist dann auch in der Lösung anzunehmen, die man beim Versetzen des Mercuri-*aci*-nitroessigesteranhydrids schon mit ganz verdünnter Salzsäure erhält, so daß beim Fällen von Ammonium-*aci*-nitroessigester mit Quecksilberchlorid sich unter anderem folgendes Gleichgewicht in der Lösung bildet:



Dementsprechend wird, wie ich feststellen konnte, die Ausbeute an Mercuri-*aci*-nitroessigesteranhydrid bei Hinzufügen einer dem abgespaltenen Chlorwasserstoff äquivalenten Menge Natriumacetat erheblich verbessert. Auch wird seine Reinheit dadurch erhöht, desgleichen beim Arbeiten in starker Verdünnung (5 g Ammonium-*aci*-nitroessigester in 500 g Wasser), wobei die Niederschlagsbildung mit Mercurichlorid

<sup>1</sup> V. Meyer, Annalen, 171, 31 (1874).

<sup>2</sup> Annalen, 280, 270 (1894). Die Angabe von Scholl und Nyberg (a. a. O., p. 1958), daß dieses Salz in verdünnter Natronlauge löslich sei und mit Jodkalium kein Jodquecksilber bilde, ist falsch und dürfte auf eine Verwechslung zurückzuführen sein. Das Salz wird vielmehr durch Natronlauge unter Bildung von Quecksilberoxyd sofort zersetzt.

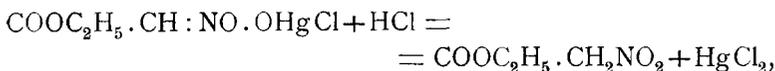
<sup>3</sup> Daß die gegen Alkalien so widerstandsfähige Quecksilberkohlenstoffbindung durch starke Säuren leicht gelöst wird, ist bekannt. Vgl. z. B. das Verhalten der Quecksilberdipropionsäure, E. Fischer, Berl. Ber., 40, 388 (1907).

sehr langsam erfolgt. In verdünnter Essigsäure ist Mercuri-*aci*-nitroessigesteranhydrid auch in der Hitze unlöslich.

0·2013 g Substanz gaben 0·1418 g HgS.

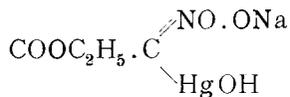
Gef. Hg 60·70%; ber. für C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>NHg 60·41%.

Den Mercurichlorid-*aci*-nitroessigester (II) habe ich nicht isolieren können. Versetzt man eine wässrige Suspension von Mercuri-*aci*-nitroessigesteranhydrid mit der für die Bildung des Mercurichlorid-*aci*-nitroessigesters berechneten Menge eingestellter Salzsäure, so löst sich das Anhydrid, wie schon aus dem oben angeführten Gleichgewicht zu ersehen, nicht ganz auf. Wird es durch einen Überschuß an Salzsäure gerade in Lösung gebracht, so gibt diese schon nach kurzer Zeit mit Jodkalium einen Niederschlag von Quecksilberjodid, enthält also Mercurionen. Mercurichlorid-*aci*-nitroessigester wird also durch Salzsäure selbst in großer Verdünnung unter Bildung von Quecksilberchlorid und *aci*-, beziehungsweise *pseudoaci*-Nitroessigester langsam zersetzt,



was bei der Nichtumkehrbarkeit dieser Reaktion im Zusammenhang mit der Leichtlöslichkeit des Salzes in Wasser seine Isolierung auf diesem Wege unmöglich macht.

Anders steht es mit dem bisher gleichfalls nicht isolierten Lösungsprodukte des Mercuri-*aci*-nitroessigesteranhydrids in verdünnter Natronlauge, für das schon Scholl und Nyberg vermutungsweise die folgende Formel eines Natrium-mercurihydrat-*aci*-nitroessigesters aufgestellt haben.



III

Der Eintritt vollkommener Lösung fällt hier mit dem Verbrauch der berechneten Menge Natronlauge zusammen. Für 1 g in Wasser suspendiertes Mercuri-*aci*-nitroessigesteranhydrid wurden verbraucht 3·00 cm<sup>3</sup> 1/1 n-NaOH, statt wie

berechnet  $3 \cdot 02 \text{ cm}^3$ . Diese Lösung wird durch Jodkalium nicht verändert. Sie ist aber sehr empfindlich gegen Kohlensäure und wird durch diese unter Bildung eines gelblichen, in Natronlauge löslichen Niederschlages zersetzt. Derselbe Niederschlag entsteht langsam auch beim Eindunsten der Lösung an der Luft. Ich habe deshalb zur Isolierung des gelösten Salzes die Lösung unter Ausschluß von Luftkohlensäure eingedunstet. Nichtsdestoweniger erschien bei längerem Stehen der klaren Flüssigkeit, diesmal allerdings später, der gelbe Niederschlag, was die Vermutung nahelegt, daß er seine Entstehung zum Teil der Wirkung hydrolytisch abgespaltenen Natronhydrats auf die Estergruppe verdankt. Der Verdunstungsrückstand war von grünlichgelber Farbe, in Wasser bis auf einen geringen Rest löslich (die Lösung reagierte nicht mit Jodkalium), vollkommen in verdünnter Salzsäure und enthielt Spuren von Carbonat. In dieser Form mußte es zur Analyse gebracht werden.

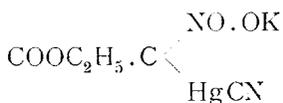
0·1871 g Substanz gaben 0·0411 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

0·1697 g Substanz gaben 0·1048 g Hg S.

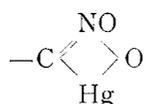
Gef. Na 7·13%, Hg 53·22%; ber. für  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{NNaHg}$  (371·11)  
Na 6·36%, Hg 53·89%.

Die Analysenwerte stimmen mit den theoretischen soweit überein, daß ein Zweifel an der angenommenen Zusammensetzung des Salzes nicht bestehen kann.

Ein dem eben betrachteten vielleicht ähnlich konstituiertes Salz entsteht beim Zusammenbringen von Mercuri-*aci*-nitroessigesteranhydrid mit kalter Cyankaliumlösung. Es tritt sofort Lösung ein, das Lösungsprodukt entspräche im Analogiefalle der Formel



Ich habe nun weiterhin einige Versuche angestellt, um festzustellen, ob andere mit dem Nitroessigester vergleichbare Nitroverbindungen befähigt seien, in Form ihrer Alkali- oder Ammoniumsalze mit Quecksilberchlorid Salze mit der im Mercuri-*aci*-nitroessigesteranhydrid enthaltenen Gruppe



zu bilden. Ich prüfte in dieser Hinsicht Nitroacetamid, Dinitromethan und Phenylnitromethan, konnte aber nur feststellen, daß in allen Fällen Verbindungen vom Typus  $\text{R.CH:NO.OHgCl}$ , also wie beim Nitroäthan entstehen. Beim Nitroacetamid tritt, besonders leicht bei Gegenwart von Natriumacetat, außerdem Quecksilber in die Säureamidgruppe ein wie beim Acetamid und es bildet sich die Verbindung  $\text{Hg}(\text{.NHCO.CH:NO.OHgCl})_2$ . Die Verbindung aus Dinitromethankalium und Quecksilberchlorid scheidet sich langsam in feinen gelben Krystallnadeln aus, ist explosiv und hat die Zusammensetzung  $\text{NO}_2.\text{CH:NO.OHgCl}$ . Daneben entsteht in einer ziemlich heftigen, unter Entbindung nitroser Dämpfe verlaufenden Nachreaktion in größerer Menge ein gleichfalls chlorhaltiger, aber nicht näher untersuchter gelblich-amorpher, nicht explosiver Niederschlag.

---