

0.1490 g Sbst.: 0.3596 g CO<sub>2</sub>, 0.0812 g H<sub>2</sub>O. — 0.1497 g Sbst.: 0.3616 g CO<sub>2</sub>, 0.0784 g H<sub>2</sub>O. — 0.1526 g Sbst.: 10.2 ccm N (24°, 761 mm). — 0.1819 g Sbst.: 11.8 ccm N (24°, 776 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 65.97, H 5.76, N 7.33.  
Gef. » 65.80, 65.88, » 6.05, 5.85, » 7.45, 7.38.

Die Bestimmung des Molekulargewichts in Eisessig gab 354, während 382 berechnet ist. Das Präparat schmilzt gegen 282° (korr. 289°).

Es ist in Wasser, woraus es in Nadeln oder dünnen Prismen krystallisiert, sehr wenig löslich; ebenso in verdünnten Laugen und Säuren.

Es ist leicht löslich in Chloroform, sehr schwer in Essigester, Alkohol, Aceton, unlöslich in Äther.

Die Substanz ist optisch aktiv. Das Lösungsmittel war Eisessig.

0.282 g Sbst., Ges.-Gew. der Lösung 6.77, Prozentgehalt 4.17, spez. Gew. 1.06, Drehung: — 1.42°.

$$\alpha_D^{20} = -32.12^\circ.$$

Die Werte für das Rohprodukt und das einmal umkrystallisierte sind: 30.1° und — 32.04°.

# **116. Walter Schoeller und Walter Schrauth: Synthese von «-Oxyquecksilber-fettsäuren. II. Mitteilung. Über den Oxyquecksilber-methylmalonsäuremethylester und sein Verseifungsprodukt, das «-Oxyquecksilber-propionsäure-anhydrid.**

[Aus dem Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. Februar 1909.)

Während der Malonsäuremethylester außerordentlich leicht mit Quecksilberoxyd unter Bildung des Quecksilber-dimalonsäuremethylesters in Reaktion tritt, wie wir in unserer ersten Mitteilung zeigen konnten<sup>1)</sup>, gestalten sich die Verhältnisse anders, sobald man alkylsubstituierten Malonester in Anwendung bringt. Es ließ sich voraussagen, daß der elektropositive Einfluß des Alkyls die Labilität des Methylenwasserstoffatoms dem Quecksilberoxyd gegenüber herabsetzen, und daß sich somit die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Salzbildung als vermindert erweisen würde. Man kann dem allerdings begegnen durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur, muß jedoch in diesem Falle dem verseifenden Einfluß des Wassers auf die Estergruppen

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 2087 [1908].

Rechnung tragen. In der Tat erhält man, wenn man 1 Mol. Quecksilberoxyd und etwa  $1\frac{1}{4}$  Mol. methylmalonsaures Methyl bei 90–100° 24 Stunden lang mit der etwa 10-fachen Menge Wasser schüttelt, unter Verseifung des als Zwischenprodukt entstehenden quecksilbersubstituierten Esters bei gleichzeitigem Freiwerden von Kohlensäure das  $\alpha$ -Oxyquecksilber-propionsäure-anhydrid in einer Ausbeute von etwa 80% der Theorie. Um also den als Zwischenprodukt entstehenden Ester isolieren zu können, mußten wir die Temperatur der früheren Versuche (37°) beibehalten, und dementsprechend die Einwirkungs-dauer auf 3–4 Tage verlängern.

Nach unseren früheren Erfahrungen hätte sich nun während dieses Prozesses der Quecksilber-di-methylmalonsäuremethylester bilden können, indessen ist das Methylenwasserstoffatom des methylmalonsauren Methyls scheinbar nicht sauer genug, um mit dem zu Beginn des Prozesses in reichem Maße gebildeten Oxyquecksilber-methylmalonsäuremethylester unter Wasseraustritt in demselben Sinne weiter in Reaktion zu treten, wie dies bei der Bildung des Quecksilber-dimalonsäuremethylesters der Fall ist. Leider gelang es nun nicht, diesen Oxyquecksilber-methylmalonsäuremethylester vollkommen rein zu isolieren, da infolge der langen Reaktionsdauer zu geringem Teil eine Verseifung desselben stattfindet, und sich ein Lösungsmittel für den quecksilbersubstituierten Ester nicht finden ließ. Sein Verseifungsprodukt stellt sich als das  $\alpha$ -Oxyquecksilber-propionsäure-anhydrid dar, da die theoretisch notwendige Oxyquecksilber-methylmalonsäure nicht beständig erscheint, indem sie wie ihr Homologes, die Oxyquecksilbermalonsäure, auch bei tiefen Temperaturen bereits Kohlensäure verliert. Das erhaltene Produkt ist isomer mit dem von E. Fischer dargestellten  $\beta$ -Oxyquecksilber-propionsäure-anhydrid<sup>1)</sup>, von dem es jedoch auf Grund der wesentlich lockereren Bindung des Quecksilbers am Kohlenstoff chemisch und physiologisch wesentlich verschieden ist. Wie das Alanin, das ihm in der Reihe der in  $\alpha$ -Stellung basisch substituierten Fettsäuren vergleichbar ist, besitzt es ein asymmetrisches Kohlenstoffatom; Versuche zum Zwecke einer Spaltung in die optisch aktiven Komponenten mit optisch aktiven Basen der Alkaloidreihe Salze herzustellen, waren jedoch bisher nicht von Erfolg begleitet, da die Metallkomponente wohl die Acidität der Propionsäure in einem Grade herabsetzt, daß eine derartige Salzbildung nicht ohne weiteres möglich erscheint.

Wir haben kürzlich<sup>2)</sup> erwähnt, daß die Einführung des Quecksilbers in die Methylengruppe des Malonesters nicht nur, wie bisher beschrieben, durch Salzbildung zwischen Quecksilberoxyd und Malonester, sondern auch durch Umsatzreaktionen möglich ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 386 [1907].      <sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 4479 [1908].

Biilmann hat nun bereits durch kurzes Erwärmen von Quecksilberacetat und Malonester das Dimercuriacetat des Malonesters erhalten und gibt an, daß die analoge Reaktion bei alkylsubstituierten Malonestern ausbleibe<sup>1)</sup>. Wir haben diese letzte Bemerkung dadurch zu erklären gesucht, daß die Acidität des substituierten Esters nicht ausreiche, um selbst Salze schwacher Säuren, wie es das Quecksilberacetat ist, zu zerlegen und sind deshalb bestrebt gewesen, für diese Reaktion Salze zu verwenden, deren negative Komponente nur noch ganz schwach saure Eigenschaften hat. Am geeignetsten schienen uns hier die salzartigen Verbindungen, die das Quecksilber mit den Säureamiden, in Sonderheit dem Acetamid, eingeht, und in der Tat reagiert dieses Salz außerordentlich leicht auch bei einfachem Umsatz gegen den Methylenwasserstoff monoalkylsubstituierter Malonester. Wesentlich glatter verläuft jedoch die Synthese, wenn man sie dadurch zu einem doppelten Umsatz gestaltet, daß man mit Hilfe von Soda die intermediäre Bildung eines Natriummalonesters auch in wäßriger Lösung ermöglicht. Es ist nur nötig, das Quecksilberacetamid in wäßriger Lösung bei Gegenwart von Soda mit der berechneten Menge Malonester kurze Zeit zu erwärmen, um die Kondensation vollständig zu machen. Bei vorsichtiger Verseifung resultiert alsdann nach dem Ansäuern und Abspalten von Kohlensäure in nahezu quantitativer Ausbeute das  $\alpha$ -Oxyquecksilber-propionsäure-anhydrid.

Da nun der bei dieser Reaktion wahrscheinlich gebildete Acetamid-quecksilbermethylmalonsäure-methylester wasserlöslich ist, und da sich andererseits der unten näher beschriebene Oxyquecksilber-methylmalonsäure-methylester in Essigsäure löst, lag die Vermutung nahe, daß gegen die Annahme Biilmanns auch bei der Einwirkung von Quecksilberacetat auf Methylmalonsäureester eine Umsatzreaktion stattfindet, von der analogen Reaktion beim unsubstituierten Malonester nur dadurch unterschieden, daß das entstehende Reaktionsprodukt wasserlöslich ist. In der Tat zeigte es sich, daß nach kurzem Erwärmen einer wäßrigen Quecksilberacetatlösung mit Methylmalonsäuremethylester im geringen Überschuß auf Zusatz von Natronlauge kein Quecksilberoxyd gefällt wird, daß vielmehr Verseifung des gebildeten quecksilbersubstituierten Esters stattfindet, als deren Endprodukt sich nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Abspalten von Kohlensäure ebenfalls das  $\alpha$ -Oxyquecksilber-propionsäure-anhydrid isolieren läßt. —

In dem Unterschied der Löslichkeit dieser beiden Acetate, der sich ebenso ergibt, wenn man Quecksilberacetamid mit den beiden Malonestern kondensiert, liegt nunmehr die Möglichkeit, Gemische

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2580 ff. [1902].

von Malonestern und Monoalkylmalonestern zu trennen und weiter auch bei Anwendung von Estergemischen, wie sie z. B. in unseren Fall mit dem technischen Produkt vorliegen, zu reinen Oxyquecksilberfettsäuren zu gelangen. Da sich aus den Acetaten bzw. den Acetamid-Quecksilberverbindungen mit Salzsäure leicht die Malonester regenerieren lassen, zweifeln wir nicht daran, daß diese Reaktion nicht nur ein sicheres Kennzeichen für die Reinheit des betreffenden Esters, sondern unter Umständen auch eine brauchbare Methode zu seiner Reinigung darstellt.

Während die oben genannten Reaktionen hauptsächlich als einfache Umsetzungen zwischen leicht zersetzlichen Quecksilbersalzen schwacher Säuren einerseits und Malonestern andererseits aufzufassen sind, die mit den Salzen starker Säuren, falls überhaupt, nur in geringem Maße eintreten, war noch in dem doppelten Umsatz zwischen diesen letztgenannten Salzen und Natriummalonestern die Möglichkeit gegeben, zu  $\alpha$ -substituierten Oxyquecksilberfettsäuren zu gelangen. Diese Reaktion gestaltet sich bei Anwendung von Quecksilberchlorid und methylmalonsäurem Methyl in alkoholischer Lösung jedoch außerordentlich kompliziert; neben in Alkohol unlöslichen Reaktionsprodukten, unter denen wir einen Chlorodimercuri-methylmalonester von der Formel  $\text{Cl} \cdot \text{Hg}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{COO}(\text{H}_3)_2)$  isolieren konnten, enthält die Lösung reichliche Mengen anderer recht komplizierter Quecksilberverbindungen, die jedoch ebenfalls sämtlich chlorhaltig sind, so daß sie für den Endzweck dieser Arbeit nicht in Frage kommen, und wir die ausführliche Untersuchung dieser Malonesterderivate und ihrer Verseifungsprodukte auf spätere Zeit verschoben haben.

### Experimenteller Teil.

Die Hauptbedingung für ein Gelingen der im Folgenden beschriebenen Reaktionen ist ein hoher Reinheitsgrad des angewandten Methylmalonsäuremethylesters, der sich nur schwer erzielen läßt, da die Siedepunkte des malonsäuren, methyl- und dimethylmalonsäuren Methyls nur um wenige Grade differieren. Demzufolge ist auch das käufliche Produkt von wechselnder Qualität. Unseren Versuchen lag anfangs ein von C. A. F. Kahlbaum bezogenes Produkt zugrunde, das wohl zufällig ziemlich große Reinheit besaß und von uns zweimal auf das sorgfältigste fraktioniert war. Da der späterhin bezogene Ester diesen Reinheitsgrad jedoch nicht aufwies, sind wir nur bei Anwendung einer sich aus den bereits erwähnten Löslichkeitsverhältnissen der diesbezüglichen Quecksilberderivate ergebenden, unten beschriebenen Vorsichtsmaßregel zu den nachstehenden Ergebnissen gelangt.

Oxyquecksilber-methylmalonsäure-methylester,  
 $\text{HOHg}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot(\text{COOCH}_3)_2$ .

Nachdem eine Reihe von Versuchen, die mit 2 Mol. des Esters und 1 Mol. Quecksilberoxyd angestellt waren, ergeben hatte, daß auch unter diesen Bedingungen stets Oxyquecksilber-methylmalonsäure-methylester gebildet wurde und ein Molekül des angewandten Malonesters zurückgewonnen werden konnte, wurden 25 g methylmalonsäures Methyl (etwa  $1\frac{1}{4}$  Mol.) mit 30 g frisch gefälltem Quecksilberoxyd (1 Mol. aus 38 g Quecksilberchlorid) und etwa 175—200 ccm Wasser vier Tage lang unter Lichtabschluß bei Bruttemperatur ( $37^\circ$ ) auf der Maschine geschüttelt. Das noch leicht gelblichrot gefärbte Reaktionsprodukt wurde durch Filtration von der Mutterlauge, die noch schwachen Estergeruch zeigte, getrennt, mit Wasser gewaschen und mit Alkohol und Äther getrocknet. Sein Gewicht betrug 43.9 g. Da nach der Verseifung dieses Rohprodukts 7.5 g Quecksilberoxyd zurückgewonnen werden konnten, so berechnet sich die Ausbeute an Oxyquecksilber-methylmalonsäure-methylester zu 36.4 g, d. h. 72.40% der Theorie, berechnet auf die angewandte Oxydmenge, und 96.52% der Theorie, berechnet auf die in Reaktion getretene Oxydmenge. Daraus ergibt sich schon, abgesehen von dem beigemischten Quecksilberoxyd, ein leidlicher Reinheitsgrad des erhaltenen Reaktionsproduktes — eine Tatsache, die vielleicht auch darin eine Stütze findet, daß sich bei der Verseifung dieses Körpers eine Ausbeute von 27.35 g  $\alpha$ -Oxyquecksilber-propionsäure-anhydrid berechnen ließ, während in Wahrheit 27.50 g erhalten wurden.

Wir haben nun versucht, das beigemischte Quecksilberoxyd durch vorsichtiges Waschen mit etwa 1-proz. Essigsäure von dem Reaktionsprodukt zu trennen und gelangten hierdurch in der Tat zu einem rein weißen, amorphen Produkt, das sich fast ohne Rückstand verseifen ließ. Ganz analysenrein haben wir es indessen auch jetzt nicht erhalten, da sich indifferente Lösungsmittel zur Reinigung des Esters nicht finden ließen. Die erhaltenen Zahlen machen es jedoch wahrscheinlich, daß die Substanz geringe Mengen des Verseifungsproduktes enthielt. Die Analyse, zu der das Präparat im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet war, wurde wieder nach dem Verfahren von Frankland und Duppa<sup>1)</sup> ausgeführt.

0.3712 g Sbst.: 0.2598 g  $\text{CO}_2$ , 0.0846 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.2120 g Hg. — 0.2826 g Sbst.: 0.1865 g HgS. — 0.2306 g Sbst.: 0.1549 g HgS.

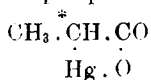
Hg  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  (362.07). Ber. C 19.89, H 2.78, Hg 55.24.

Gef. » 19.09, » 2.53, » 57.11, 56.87, 57.88.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **130**, 107.

Einen Schmelzpunkt besitzt die Substanz nicht; beim raschen Erhitzen im Capillarrohr beginnt sie sich von 235° an unter Bräunung zu zersetzen. In den gebräuchlichen sauren Lösungsmitteln löst sich der Ester, wobei wahrscheinlich die Oxyquecksilbergruppe unter Salz- bildung in Reaktion tritt, da beim Übersättigen mit Alkali Queck- silberoxyd nicht gefällt wird. Beim Kochen spalten Halogenwasser- stoffsäuren das Quecksilber vollständig heraus unter Rückbildung des Methylmalonsäure-methylesters. Mit Ammoniumsulfid tritt Schwarz- färbung ein.

Oxyquecksilber-propionsäure-anhydrid,



10 g Oxyquecksilber-methylmalonsäure-methylester werden mit 70 ccm (etwa 2.5 Mol.) *n*-Natronlauge kurz aufgeköcht, wobei sich eine ganz geringe Menge eines flockigen, grünlich gefärbten Nieder- schlags abscheidet. Die klar filtrierte Lösung wird alsdann mit etwa 200 ccm Wasser verdünnt und mit 80 ccm *n*-Schwefelsäure versetzt. Dabei fällt ein rein weißer, flockiger Niederschlag, der besonders beim Erwärmen lebhaft Kohlensäure abspaltet. Diese Abspaltung läßt sich auch durch vorsichtigste Verseifung und Fällung in der Kälte nicht vermeiden, so daß wir, wie bereits erwähnt, die inter- mediär gebildete Oxyquecksilber-malonsäure in freiem Zustand nicht für existenzfähig halten. Zur Reinigung wird das ausgefällte Produkt von der Mutterlauge befreit, in Wasser suspendiert und zur Vervoll- ständigung der Kohlensäureabspaltung 1—2 Stdn. gut durchgekocht, alsdann abgesaugt und bis zum Verschwinden der Schwefelsäure- Reaktion mit heißem Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute betrug 7.30 g, d. h. etwa 97 % der Theorie. Zur Analyse wurde das Präparat im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, wobei es hornartig erhärtete; fein zerrieben, stellt es ein schweres, farbloses Pulver dar.

0.3373 g Sbst.: 0.1668 g CO<sub>2</sub>, 0.0494 g H<sub>2</sub>O, 0.2472 g Hg. — 0.2440 g Sbst.: 0.2072 g HgS. — 0.2806 g Sbst.: 0.2398 g HgS.

Hg C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (272.03). Ber. C 13.23, H 1.48, Hg 73.52.

Gef. » 13.49, » 1.63, » 73.29, 73.17, 73.64.

Beim Erhitzen im Glühröhrchen zersetzt sich die Verbindung unter Abscheidung von Quecksilber und Kohlenstoff, jedoch weniger lebhaft als das Oxyquecksilber-essigsäure-anhydrid; im Capillarrohr be- ginnt sie sich bei etwa 150° zu verfärben und zersetzt sich mehr und mehr mit steigender Temperatur.

Von dem isomeren  $\beta$ -Oxyquecksilber-propionsäure-anhydrid unter- scheidet es sich infolge der oben betonten größeren Labilität der Queck-

silber-Kohlenstoff-Bindung vor allem durch die Schwärzung mit Ammoniumsulfid, die bei der  $\beta$ -Verbindung ausbleibt. Da wir diese Ammoniumsulfid-Reaktion auch bei einer großen Reihe weiterer  $\alpha$ -quecksilber substituierter Fettsäuren erhalten haben, glauben wir in ihr ein Kennzeichen für die  $\alpha$ -Substitution des Quecksilbers zu besitzen. Demnach dürfen also auch der von Biilmann durch Addition von Quecksilberoxyd an Acrylsäure und Crotonsäure in wäßriger Lösung erhaltenen Hydroxymercuri-acrylsäure und Hydroxymercuri-crotonsäure in deren Molekül sich die Stellung des Quecksilbers und der Hydroxylgruppe bisher nicht feststellen ließ, die Formeln

$\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CHHg}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}$  bzw.  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CHHg}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}$  zukommen<sup>1)</sup>.

Das erhaltene  $\alpha$ -Oxyquecksilber-propionsäure-anhydrid ist in den üblichen organischen Solvenzien unlöslich, als Säureanhydrid jedoch durch Alkalien leicht aufspaltbar zu den Alkalisalzen der  $\alpha$ -Oxyquecksilber-propionsäure:  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{Hg}\cdot\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{OMe}$ . Das Natriumsalz, das man durch Auflösen des Anhydrids in genau 1 Mol. Natronlauge und Abdunsten der Mutterlauge im Vakuum erhält, bildet kleine, kugelförmig verwachsene Nadelchen, die in Wasser mit alkalischer Reaktion spielend löslich, in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. Die wäßrige Lösung des Salzes trübt sich jedoch schnell, da es durch die Kohlensäure der Luft unter Abscheidung des Anhydrids zersetzt wird. Mit Metallsalzlösungen scheiden sich aus der verdünnten wäßrigen Lösung dieses Natriumsalzes die schwer löslichen Metallsalze der Oxyquecksilber-propionsäure ab. Das Kupfersalz,  $[\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{Hg}\cdot\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{O}]_2\text{Cu}$ , stellten wir her; indem wir die Lösung des Natriumsalzes in eine stark verdünnte Kupfersulfatlösung bei Luftabschluß einfiltrierten. Es entsteht so ein blauer, flockiger Niederschlag, den wir nach sorgfältigem Waschen mit heißem Wasser zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet haben.

0.1994 g Stbst. gaben beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure und nachfolgendem Glühen 0.0248 g CuO.

$\text{Hg}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Cu}$  (641.67). Ber. Cu 9.91. Gef. Cu 9.94.

Die Salze des Calciums, Bleis und Quecksilbers stellen weiße, lockere Pulver dar; das Silbersalz besitzt gelblich-weißes Aussehen.

Den Mineralsäuren gegenüber verhält sich das  $\alpha$ -Oxyquecksilber-propionsäure-anhydrid durchaus wie das analoge Oxyquecksilber-essigsäure-anhydrid. Halogenwasserstoffsäuren zersetzen es unter Bildung von Halogenquecksilber, verdünnte Schwefelsäure ist ohne jeden Einfluß, während verdünnte Salpetersäure das Anhydrid leicht in Nitrate der  $\alpha$ -Quecksilberpropionsäure von wechselnder Zusammensetzung über-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2571 ff. [1902].

führt. Auch mit Ameisensäure und Ammoniak konnten wir ähnliche Produkte erhalten, wie wir sie in unserer ersten Mitteilung beschrieben haben. Da aber alle diese Reaktionen prinzipiell nichts Neues ergeben, haben wir sie nicht weiter verfolgt.

Sehr interessant gestalten sich die Vergleiche der Natriumsalze der beiden isomeren Oxyquecksilber-propionsäuren in physiologischer und bakteriologischer Hinsicht. Nach tierphysiologischen Versuchen, die Hr. Dr. Franz Müller (Berlin) ausgeführt hat, zeigt sich die labilere  $\alpha$ -Verbindung dem Organismus gegenüber als stärker giftig, dagegen kommt der stabileren  $\beta$ -Form größere Desinfektionskraft zu, so daß wir bei Benutzung der Ehrlichschen Bezeichnungen die erstere als mehr »organotrop«, die letztere dagegen als mehr »parasitotrop« ansprechen möchten, während die  $\beta$ -Quecksilber-dipropionsäure nach den Erfahrungen J. v. Merings nicht organotrop, nach unseren eigenen Untersuchungen aber auch nur äußerst schwach parasitotrop ist. Wir haben die baktericiden Eigenschaften dieser und einer großen Reihe anderer, nicht ionisierter Quecksilberpräparate einer vergleichenden Untersuchung unterworfen und werden demnächst anderen Orts über die so erhaltenen interessanten Ergebnisse berichten.

## 2. Darstellung aus Quecksilber-acetamid und methylmalonsaurem Methyl.

Für die Gewinnung des reinen Quecksilber-acetamids werden in einer Porzellanschale 60 g Acetamid geschmolzen und in die Schmelze 80 g gelbes Quecksilberoxyd eingetragen. Indem man die Temperatur langsam auf 180° steigert, löst sich das Oxyd unter Dampfentwicklung fast vollständig zu einer wenig gelb gefärbten Schmelze, welche in etwa 400 ccm Wasser gelöst wird. Nach dem Filtrieren dampft man auf dem Wasserbade zur Trockne und krystallisiert aus Methylalkohol um. Die Ausbeute beträgt etwa 100 g, d. h. 80 % der Theorie. Schmelzpunkt und Analyse stimmen mit den bisherigen Angaben überein.

0.2961 g Sbst.: 0.2172 g HgS.

Hg C<sub>4</sub> H<sub>8</sub> O<sub>2</sub> N<sub>2</sub> (316.08). Ber. Hg 63.28. Gef. Hg 63.21.

Für die Bereitung des  $\alpha$ -Oxyquecksilber-propionsäure-anhydrids werden 10 g Quecksilberacetamid (1 Mol.) in 50 ccm Wasser gelöst, mit 5.8 g methylmalonsaurem Methyl (etwa 1¼ Mol.) versetzt und gut durchgeschüttelt. Zu der Suspension gibt man sodann 3 ccm einer 20-proz. Sodalösung, worauf der Ester beim Erwärmen auf dem Wasserbade vollständig in Lösung geht und sich aus derselben geringe Mengen eines flockigen, weißen Niederschlages abscheiden, falls der angewandte Methylmalonester auch unsubstituierten Ester enthielt. Nach ½-stündigem Stehen wird filtriert und die auf etwa 60–70° gekühlte klare Lösung, die infolge des angewandten Überschusses



noch schwachen Estergeruch zeigt, mit 80 ccm (etwa  $2\frac{1}{2}$  Mol.) *n*.-Natronlauge versetzt. Nach Verlauf von etwa 2 Minuten wird die Lösung mit 200 ccm Wasser verdünnt und mit 100 ccm *n*.-Schwefelsäure versetzt. Hierbei fällt ein weißer, flockiger Niederschlag aus, der, durch Filtration von seiner Mutterlauge befreit, in Wasser suspendiert und so lange durchgekocht wird, bis die Kohlensäure-Abspaltung beendet ist. Nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen des Niederschlages im Vakuum über Schwefelsäure beträgt die Ausbeute 8 g statt 8,6 g, d. h. 93 % der Theorie. Das so erhaltene Produkt zeigt nach Aussehen und Eigenschaften mit dem oben beschriebenen  $\alpha$ -Oxyquecksilber-propionsäure-anhydrid völlige Übereinstimmung. Zur Kontrolle wurde der Quecksilbergehalt gravimetrisch ermittelt.

0.2307 g Stbst.: 0.1978 g HgS.

HgC<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (272.03). Ber. Hg 73.52. Gef. Hg 73.88.

Demnächst werden wir über die nächst höheren Homologen, das  $\alpha$ -Oxyquecksilber-buttersäure- und das  $\alpha$ -Oxyquecksilber-isovaleriansäure-anhydrid berichten.

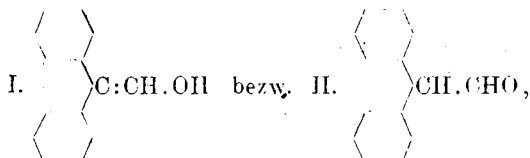
## 117. Wilhelm Wislicenus und Martin Waldmüller: Über das 9-Formyl-fluoren.

(I. Mitteilung.)

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 18. Februar 1909.)

Der Versuch, Fluoren mit Ameisensäureester zu kondensieren, ist schon vor längerer Zeit unternommen worden<sup>1)</sup>, ohne daß es indessen gelungen war, das 9-Formyl-fluoren,



zu fassen. Durch die Anwendung von trockenem Kaliumäthylat<sup>2)</sup> als Kondensationsmittel ist es leicht, die gewünschte Verbindung in

<sup>1)</sup> Vergl. W. Wislicenus, A. Densch, diese Berichte **35**, 765 [1902].

<sup>2)</sup> Auf die besonderen Vorzüge von Kaliumäthylat als Kondensationsmittel ist in einigen Beispielen bereits hingewiesen worden, die wir weiter zu vermehren hoffen, da wir es noch nach verschiedenen Richtungen anzuwenden gedenken. Vergl. diese Berichte **41**, 3334, 3761; 4123 [1908].