

Permanganats einige Zeit bestehen bleibt, so erhält man eine Säure vom Schmp. 143° (aus Essigester und Benzin).

0.2067 g Sbst. verbrauchten 28.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge, während sich für eine zweibasische Säure $C_6H_{10}O_4$ 28.32 ccm berechnen.

Der Schmelzpunkt der Anilsäure liegt bei 186° .

Nach Schmelzpunkt, Titration und Schmelzpunkt der Anilsäure scheint α, α -Dimethyl-bernsteinsäure vorzuliegen.

Oxydation mit Ozon.

10 g Caryophyllen wurden in Chloroformlösung 4 Stunden mit einem lebhaften Strom von Ozon behandelt. Ein Teil wurde im Platinschiffchen im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz eingedampft und analysiert.

0.1184 g Sbst.: 0.2516 g CO_2 , 0.076 g H_2O .

$C_{15}H_{24}O_6$. Ber. C 60.00, H 8.00.

$C_{15}H_{22}O_7$. » » 57.32, » 7.01.

Gef. » 57.97, » 7.18.

Der Rest des Ozonides, mit Wasser gekocht, ergab nur Harze.

Holzminden, 11. März 1909. Laboratorium von Haarmann & Reimer.

161. Einar Biilmann und Johannes Witt: Organische Quecksilberverbindungen.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität zu Kopenhagen.]

(Eingegangen am 11. März 1909.)

In einer Mitteilung dieser Berichte¹⁾ haben die HHrn. Schrauth und Schoeller zwei Verfahren zur Darstellung eines Oxyquecksilber-essigsäure-anhydrids angegeben. Bei einer Nachprüfung eines derselben welche die Verfasser als besonders bequem anpreisen, erhielten wir Ergebnisse, welche mit den Angaben der Verfasser so wenig übereinstimmen, daß es uns angemessen scheint, sie nicht unerwähnt zu lassen.

Die Verfasser geben an, daß bei der Einwirkung von Malonsäuremethylester auf Mercurioxyd ein Quecksilber-dimalonsäuremethylester entstehe, der beim Verseifen und Ansäuern in ein Anhydrid der Oxyquecksilberessigsäure verwandelt wird. Als besonders bequemes Verfahren für die Gewinnung dieser, von den Verfassern als »poly-peptidartig« interpretierten Verbindung, wird es (l. c., Seite 2093) em-

¹⁾ Diese Berichte 41, 2087 [1908].

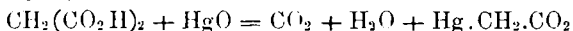
pfohlen, 100 g Malonsäure und 120 g festes Natriumhydroxyd (etwa 3 Mol.) in 300—400 ccm Wasser zu lösen, zum Sieden zu erhitzen und dann während einer halben Stunde 200 g gefälltes Mercurioxyd in Anteilen einzutragen. Das Oxyd wird dann gelöst, und beim Ansäuern und mehrstündigen Erhitzen auf dem Dampfbad wird unter Entwicklung von Kohlendioxyd ein Niederschlag erhalten, welcher das genannte Anhydrid der Oxyquecksilberessigsäure darstellen soll; die Ausbeute wird als fast theoretisch angegeben.

Bei wiederholtem Arbeiten nach diesen Angaben, teils mit 10 g Malonsäure und teils mit 30 g Säure und mutatis mutandis genau der zitierten Vorschrift folgend, konnten wir ganz äußerlich die Angaben der Verfasser bestätigen: die Auflösung und Ausfällung trat, wie daselbst beschrieben, ein; aber

1. Die Kohlensäureentwicklung blieb aus.
2. Es reagierte nicht ein Molekel Malonsäure mit einem Molekel Mercurioxyd.
3. Es entstand nicht ein Derivat der Essigsäure, sondern ein Derivat der Malonsäure,
4. und zwar eine der von Biilmann im Jahre 1902 beschriebenen Mercurimalonsäuren.

Als Belege für diese Aussagen seien die folgenden Versuchsergebnisse mitgeteilt:

ad 1. Bei einem der Versuche mit 10 g Malonsäure wurde die beim Ansäuern und nachherigen Erhitzen entbundene Kohlendioxydmenge in 0.1-normal. Baryt aufgefangen; es wurden weniger als 10 ccm Kohlendioxyd gefunden, während das Reaktionsschema



etwa 2000 ccm entspricht. Eine Wiederholung mit 30 g Malonsäure gab einen entsprechenden Befund. Es ist einleuchtend, daß diese kleine Kohlendioxydmenge einfach dem Natriumhydroxyd entstammt, und daß eine von der Malonsäure herrührende Kohlendioxydentwicklung nicht auftritt.

ad 2. Nach Abfiltrieren des Niederschlages wurde die fast quecksilberfreie Mutterlauge eingeeengt, noch mit etwas Schwefelsäure versetzt und dann ausgeäthert. Bei anfänglicher Verwendung von 10 g Malonsäure wurden hier 2.44 g wiedergewonnen. Höchstens $\frac{3}{4}$ der Malonsäure haben somit reagiert; es wird aus der unten angegebenen Formel der gebildeten Körper hervorgehen, daß in der Tat nur $\frac{3}{5}$ der Malonsäuremenge benutzt werden.

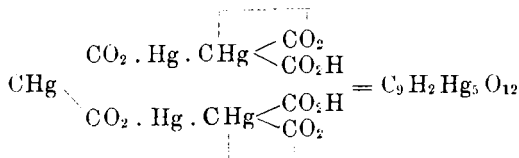
ad 3. Proben verschiedener Präparate wurden in Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoffgas das Quecksilber gefällt; das Filtrat vom Quecksilbersulfid wurde eingeeengt und ausgeäthert; auf diese

Weise wurde wiederholt mehr als die Hälfte der nach der unten angeführten Formel theoretischen Menge Malonsäure erhalten. Einmal wurde diese nicht nur qualitativ, sondern auch durch eine Bestimmung des Äquivalents identifiziert.

0.1088 g neutralisierten 19.6 ccm 0.1057-n. Baryt.

$\frac{1}{2}$ C₉H₄O₄, Äquivalent: Ber. 52.01. Gef. 52.52.

ad 4. Daß der gebildete Körper die von Biilmann vor fast sieben Jahren beschriebene Verbindung¹⁾



ist, beweisen die Analysen verschiedener Präparate. Wir geben die Analysen von 4 Präparaten an. Mit I wird ein Präparat bezeichnet, welches bei Verwendung von 10 g Malonsäure erhalten wurde. Mit II dasselbe Präparat, gereinigt durch Auflösung in Natronlauge und Ausfällung mit Schwefelsäure. III bezeichnet ein Präparat, welches bei Verwendung von 30 g Malonsäure erhalten wurde, und IV ist endlich die Verbindung, dargestellt nach den Angaben von Biilmann (aus Mercurisulfat und Malonsäure). Sämtliche Präparate sind über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet.

I. 0.4789 g Sbst.: 0.1501 g CO₂, 0.0140 g H₂O. — 0.2088 g Sbst.: 0.1850 g HgS.

II. 0.6775 g Sbst.: 0.2012 g CO₂, 0.0157 g H₂O. — 0.4835 g Sbst.: 0.1441 g CO₂, 0.0104 g H₂O. — 0.2293 g Sbst.: 0.2037 g HgS.

III. 0.5629 g Sbst.: 0.1688 g CO₂, 0.0115 g H₂O. — 0.2705 g Sbst.: 0.2395 g HgS.

IV. 0.4730 g Sbst.: 0.1471 g CO₂, 0.0027 g H₂O. — 0.2083 g Sbst.: 0.1846 g HgS.

Zusammenstellung der Analysenergebnisse:

Ber. für C ₉ H ₂ Hg ₅ O ₁₂ .		Gefunden			
		I	II	III	IV
C	8.29	8.55	8.10, 8.13	8.18	8.48
H	0.16	0.33	0.26, 0.24	0.23	0.06
Hg	76.80	76.35	76.55	76.29	76.36

Ein Oxyquecksilberessigsäureanhydrid würde dagegen 9.30% C, 0.78% H und 77.52% Hg enthalten.

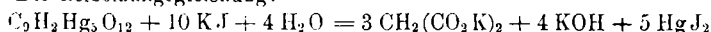
Zur weiteren Identifikation wurde der Körper mit Kaliumjodid zersetzt und das dadurch entstandene Kaliumhydroxyd mit Salzsäure titriert.

¹⁾ Diese Berichte **35**, 2582—2583 [1902].

0.4663 g Sbst. (Präp. I) entsprach 14.4 cem 0.1023-*n*. Salzsäure.

0.3092 g Sbst. (Präp. I) entsprach 9.6 cem 0.1023-*n*. Salzsäure.

Die Zersetzungsgleichung:



verlangt 4.0 Äquivalente pro Molekel (= 1302); die Titrationsen geben 4.11 resp. 4.14.

Man sieht, daß von einem Oxyquecksilberessigsäureanhydrid die Rede nicht sein kann, und nähere Angaben seitens der HHrn. Schrauth und Schoeller hinsichtlich der Bildung dieses Körpers bei der nämlichen Reaktion scheinen deshalb wünschenswert.

Beim Vergleich der früheren Mitteilung¹⁾ über diesen Gegenstand mit der heutigen wird es vielleicht auffällig sein, daß in jener sämtliche Quecksilbermalonsäurederivate lufttrocken und krystallwasserhaltig analysiert wurden, während sie hier erst getrocknet wurden. Wir wurden dazu gezwungen, weil es uns im hiesigen Laboratorium nicht gelang, die Körper lufttrocken mit wohl charakterisiertem Krystallwassergehalte zu erhalten.

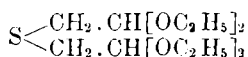
Übrigens hat es sich ergeben, daß außerordentlich kleine Abänderungen der Versuchsbedingungen ganz unerwartete große Änderungen in der Zusammensetzung der erhaltenen Körper veranlassen können. Diese Frage soll deshalb gelegentlich näher untersucht werden.

162. Emil Fischer: Notiz über Acetalsulfid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. März 1909.)

Um die dem Aminoacetal und Oxyacetal entsprechende Mercaptoverbindung $\text{HS} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, die für die Synthese von komplizierteren Schwefelkörpern dienen sollte, zu gewinnen, habe ich vor vielen Jahren Hrn. Viktor Hänisch²⁾ veranlaßt, die Wechselwirkung zwischen Chloracetal und Kaliumsulfhydrat zu untersuchen. Ihre Isolierung gelang nicht. Dagegen wurde das Sulfid des Acetals,



gewonnen.

Ich habe die Versuche in neuerer Zeit etwas erweitert und will sie in Rücksicht auf die kürzlich erfolgte Veröffentlichung der HHrn. L. Wolff und R. Marburg: »Über Diacetylamin und Triacetylamin«³⁾ mitteilen, da ich nicht in der Lage bin, sie fortzusetzen.

¹⁾ Diese Berichte **35**, 2581 [1902].

²⁾ V. Hänisch, Inaugural-Dissertation. Berlin 1894.

³⁾ Ann. d. Chem. **363**, 169 [1903].