

**74. Walter Schoeller, Walter Schrauth
und Richard Hueter: Aromatische Quecksilber-
dicarbonsäureester.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. Februar 1920.)

Unter den komplexen organischen Quecksilberverbindungen sind wohl von besonderem Interesse die »bikomplexen«, bei denen jede der beiden Valenzen des Metalles an einen Kohlenstoffrest gebunden ist. Denn zu ihnen gehören einerseits die Quecksilber-dialkyle oder diaryle mit ihren bekannten schweren Giftwirkungen, während andererseits die von Emil Fischer und J. v. Mehring¹⁾ dargestellte und untersuchte Quecksilberdipropionsäure, sowie Pescis²⁾ Quecksilberdibenzoesäure völlig ungiftig sind, obwohl sie sich von der ersteren Klasse nur durch einen Mehrgehalt der Elemente der Kohlensäure unterscheiden.

Wie wir in Gemeinschaft mit Franz Müller³⁾ gezeigt haben, liegt der Unterschied im physiologischen Verhalten in den Ausscheidungsverhältnissen begründet; denn der Quecksilbergehalt der bikomplexen Säuren resp. ihrer Alkalisalze, kommt nicht zur Entfaltung seiner Giftwirkung, da die Verbindungen schon innerhalb 24 Stunden unzersetzt und innerhalb der Versuchsfehler vollständig ausgeschieden werden. Die entsprechenden Alkyl- oder Arylverbindungen aber werden in Ermangelung dieser Ausscheidungsmöglichkeit vom Organismus zersetzt und ergeben dann die bekannten schweren Giftwirkungen des Metalles.

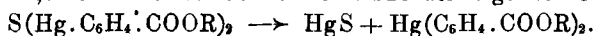
War somit am Beispiel der Grenzfälle für die bikomplexen Quecksilberverbindungen der Zusammenhang zwischen Konstitution und physiologischer Wirkung klargelegt, so drängte sich nunmehr die Frage auf, ob bei den Quecksilberdicarbonsäuren die Giftwirkung des Metalles wieder hervortritt, wenn man die Ausscheidungsgeschwindigkeit herabsetzt, wie dies z. B. bei den Estern der Fall ist. Und ferner mußte trotz der bikomplexen Bindung des Metalles die Giftwirkung wieder hervortreten, wenn neue in den Benzolkern eintretende Substituenten diese Bindung lockerten.

Um diese Fragen im Rahmen unserer biochemischen Untersuchungen prüfen zu können, haben wir eine Anzahl aromatischer Quecksilberdicarbonsäureester dargestellt, über deren Darstellung und Eigenschaften wir hier kurz berichten wollen, während die Ergebnisse der physiologischen Untersuchungen demnächst in einer geeigneten Fachzeitschrift mitgeteilt werden sollen.

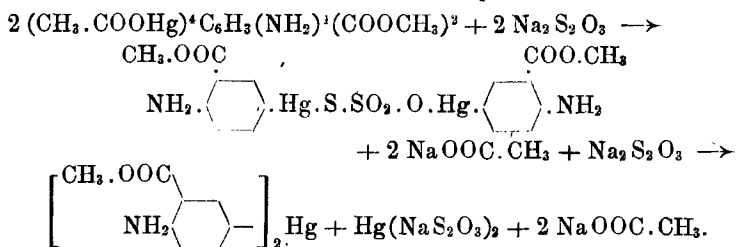
Zur Darstellung bikomplexen Quecksilberverbindungen haben

¹⁾ B. 40, 386 [1907]. ²⁾ C. 1901, II 108. ³⁾ Bio. Z. 33, 381 [1911].

Dreher und Otto¹⁾, sowie Michaelis²⁾ und seine Schüler Natrium-amalgam mit den entsprechenden Halogenverbindungen zum Umsatz gebracht, und diese Methode benutzte auch Emil Fischer zur Darstellung des Quecksilber-di- β -propionsäureesters. Dimroth sowie K. A. Hofmann und Pesci haben sich zum Teil der Reduktion³⁾ bedient, oder sie sind auch über die Sulfide⁴⁾ zu bikomplexen Phenolen und Aminen gelangt; dabei arbeiteten sie in wäßriger Lösung. Wir haben zunächst versucht, diese Methode dadurch zu modifizieren, daß wir das Moment der Hydrolyse ausschalteten und die Abspaltung eines Moleküls Quecksilbersulfid aus den neutralen Schwefel-quecksilberestern durch bloßes Erwärmen der trockenen Substanz herbeiführten. Dabei bildet sich in der Tat aus dem Schwefel-quecksilber-benzoesäureester in guter Ausbeute der Quecksilberdi-*o,o'*-benzoesäureester im Sinne der folgenden Gleichung:



Durch Verseifen ließ sich daraus leicht die Quecksilberdi-*o,o'*-benzoesäure erhalten und mit dem von Pesci auf anderm Weg gewonnenen Produkte identifizieren. Indessen zeigte es sich, daß bei substituierten Benzoesäureestern, wie z. B. beim Salicylsäure-ester und Anthranilsäure-ester, durch den Einfluß der Nebengruppierung die Bindung des Quecksilbers im Benzolkern so erheblich gelockert wird, daß die thermische Zersetzung der Sulfide nicht mehr quantitativ verläuft und gegenüber der höchst eleganten Methode von Pesci, welcher Natrium-thiosulfat verwendet, dann keine Vorteile bietet. So haben wir die für unsere biochemischen Studien erforderlichen Quecksilberdianthranilsäureester und Quecksilberdi-*p*-aminobenzoesäureester nach dieser Methode dargestellt. Den Mechanismus der Reaktion glauben wir in Ergänzung der Dimroth-schen Auffassung⁵⁾ in der Weise wiedergeben zu können, daß sich intermediär lösliche Thiosulfat-quecksilberester bilden, welche dann unter Abspaltung von Natrium-quecksilber-thiosulfat die betreffenden Quecksilber-dicarbon säureester liefern, entsprechend der Gleichung:



¹⁾ A. 154, 93.

²⁾ B. 28, 591.

³⁾ worauf wir demnächst speziell zurückkommen werden.

⁴⁾ G. 29, 1 394.

⁵⁾ B. 35, 2042 [1902].

Versuche.

o-Chlorquecksilber-benzoesäure-methylester,
 $(\text{ClHg})^2\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_3)^1$.

20 g feingepulvertes Quecksilberacetat werden in 20 g Benzoesäure-methylester und 3 g Eisessig im Rundkolben unter Erwärmen gelöst und im Rückflußkühler bei schwachem Sieden erhalten. Nach etwa 3—4 Stunden sind Quecksilber-Ionen nicht mehr nachzuweisen; beim Erkalten krystallisieren ganz geringe Mengen Mercuroacetat in sternförmig zusammengewachsenen Nadeln aus, und ferner zeigt sich im Reaktionsgemisch meist ein Tröpfchen metallisches Quecksilber, etwa 0.2 g.

Das Filtrat wird zur Entfernung der Essigsäure, sowie des überschüssigen Benzoesäureesters im Vakuum eingedampft, wobei 19 g eines gelblichen, in der Kälte zähen Öles hinterbleiben, dem so lange Aceton hinzugeführt wird (etwa 200 ccm), bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr vermehrt.

Das amorphe Produkt (5.6 g) ist, mit Ausnahme von Eisessig, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich und scheint mit einem Quecksilbergehalt von 62 % Diacetatquecksilber-benzoesäure-methylester zu sein, dessen Hg-Gehalt 62.48% beträgt.

Die filtrierte Acetonlösung enthält hauptsächlich das Monosubstitutionsprodukt, welches nach dem Verjagen des Acetons als leicht gelb gefärbtes Harz zurückbleibt, das bisher nicht krystallinisch erhalten werden konnte; Ausbeute 13.3 g. Da das Chlorid bessere Eigenschaften aufweist, wurde dieses zur Analyse benutzt; es läßt sich leicht aus der alkoholisch-wäßrigen Lösung des Acetats durch wäßrige Kochsalzlösung fällen. Der so erhaltene *o*-Chlorquecksilber-benzoesäure-methylester (9.1 g) zeigt indessen noch etwas zu hohen Quecksilbergehalt (56.90 %), läßt sich aber durch Lösen in Essigäther und Füllen mit Petroläther leicht rein erhalten. Die Analyse erfolgte nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure; der Aufschluß zur Quecksilber-Bestimmung wurde im Bombenrohr mit rauchender Salpetersäure ausgeführt.

0.1787 g Sbst.: 0.1665 g CO_2 , 0.0305 g H_2O . — 0.1889 g Sbst.: 0.1173 g HgS. — 0.2096 g Sbst.: 0.0824 g AgCl (nach Pringsheim).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{HgCl}$ (370.5). Ber. C 25.91, H 1.90, Hg 53.98, Cl 9.57.

Gef. » 25.41, » 1.91, » 53.51, » 9.73.

Die Substanz ist in organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Essigäther, Chloroform ziemlich löslich, weniger in Äther, kaum noch in Petroläther oder Wasser. Aus wäßrigem Alkohol oder Essigäther

krystallisiert sie in Form von Nadeln. Im Capillarrohr erhitzt, beginnt sie bei 142° zu sintern und ist bei 162° geschmolzen.

Das Quecksilber ist im Kern des Benzoesäureester relativ fest gebunden; durch Schwefelammonium wird das Metall erst nach längerem Erwärmen als Sulfid abgespalten. Halogenwasserstoffsäuren, speziell Jodwasserstoff, zersetzen die Verbindung leicht. Zinnchlorür in alkalischer Lösung reagiert sofort in der Kälte unter Abscheidung von metallischem Quecksilber. Mit Alkalien ist der Ester ohne Zersetzung verseifbar.

Sulfidquecksilber-di-*o,o'*-benzoesäure-methylester,
 $S(Hg.C_6H_4.COOC H_3)_2$.

10 g *o*-Chlorquecksilber-benzoesäure-methylester werden in warmem Methylalkohol gelöst und dieser erkalteten Lösung 34 ccm einer bei 2° gesättigten methylalkoholischen Lösung von Schwefelwasserstoff ($\frac{1}{2}$ Molekül) hinzugegeben; der Gehalt an Schwefelwasserstoff wurde durch die Titration kontrolliert. Es fällt sofort ein amorpher, weißer Niederschlag aus, der sich bei längerem Stehen in der Mutterlauge gelb färbt. Da die Substanz von überschüssigem Schwefelwasserstoff merklich gelöst wird, ist ein wesentlicher Überschuß desselben sorgfältig zu vermeiden. Der Niederschlag wird durch Absaugen auf der Nutsche und sodann auf der Tonplatte von dem größten Teil der Mutterlauge befreit. Nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure stellt die Substanz ein weißes, amorphes Pulver dar. Die Analyse erfolgte nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd.

0.2534 g Sbst.: 0.1679 g HgS. — 0.1975 g Sbst.: 0.0664 g BaSO₄.

$C_{16}H_{14}O_4Hg_2S$ (702.2). Ber. Hg 56.96, S 4.57.

Gef. » 57.09, » 4.62.

Im Capillarrohr erhitzt, erweicht die Substanz allmählich unter Schwarzfärbung. In reinem Zustand ist die Verbindung weiß, sie löst sich nur sehr wenig in Alkohol, Essigäther, Aceton, Äther und Petroläther; glatt dagegen in Chloroform, Benzol und Anilin. In diesen Lösungen zersetzt sich jedoch der Körper schon in der Kälte langsam unter Verfärbung. In wäßriger Lösung von Schwefelnatrium sowie in alkoholischer Schwefelwasserstoff-Lösung ist die Substanz ebenfalls löslich, anscheinend unter Bildung eines sauren Sulfids resp. dessen Natriumsalzes; aus diesen Lösungen fällt die Verbindung nach Zugabe von Säuren wieder aus.

Quecksilber-di-*o,o'*-benzoesäure-methylester,
 $Hg(C_6H_4.COOC H_3)_2$.

7 g Sulfidquecksilber-di-*o,o'*-benzoesäure-methylester werden im Trockenschrank 3 Stunden auf 120° erhalten. Die Substanz erweicht

allmählich unter Verfärbung und nimmt dabei den Geruch von Benzoesäureester an. Nach dem Erkalten wird sie sorgfältig zerrieben und mit Essigäther ausgezogen. Der dabei verbleibende Rückstand an Quecksilbersulfid wiegt 2.5 g, gegenüber 2.25 g der Theorie für ein Molekül abgespaltenes HgS. Aus dem Essigäther scheiden sich beim Verdunsten bei Zimmertemperatur 4.1 g weiße Krystalle ab, entsprechend einer Ausbeute von 90 % der Theorie. Gegenüber alkalischer Zinnchlorürlösung reagiert der Ester noch ganz schwach; zur Analyse wird er noch zweimal aus Alkohol und Äther umkrystallisiert.

0.2040 g Sbst.: 0.2070 g CO₂, 0.0543 g H₂O, 0.0884 g Hg. — 0.2175 g Sbst.: 0.0938 g Hg.

C₁₆H₁₄O₄Hg (470.1). Ber. C 40.84, H 3.60, Hg 42.54.

Gef. » 39.83, » 2.98, » 43.33, 43.13.

Die Analyse deutet auf eine geringe Verunreinigung hin, obwohl das analysierte Produkt mit alkalischem Zinnchlorür nicht mehr reagierte. Durch weiteres Umkrystallisieren ließen sich bessere Werte nicht erhalten.

Die Verbindung löst sich in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Essigäther, Chloroform und Benzol; schwerlöslich ist sie in Petroläther und Wasser.

Zur Verseifung werden 2.3 g des Esters in 20 ccm Methylalkohol gelöst und mit den gleichen Volumen *n*-Natronlauge 5—10 Minuten schwach gekocht. Die dabei erhaltene Lösung reagiert alkalisch und scheidet in einer Probe auf Zugabe von alkalischem Zinnchlorür ganz geringe Mengen Quecksilber ab. Die Lösung des Natriumsalzes wird mit etwa 100 ccm Wasser verdünnt und läßt auf Zusatz von 100 ccm $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure einen amorphen flockigen Niederschlag ausfallen, der nach dem Absetzen unter Eiskühlung abfiltriert wird. Nach dem Trocknen im Vacuum beträgt das Gewicht der Quecksilber-di-*o*,*o'*-benzoesäure 1.8 g oder 83 % der Theorie. Durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser wird die Säure leicht analysenrein erhalten.

0.1907 g Sbst.: 0.2629 g CO₂, 0.0438 g H₂O; — 0.2334 g Sbst.: 0.1052 g Hg.

C₁₄H₁₀O₄Hg (442.1). Ber. C 38.00, H 2.28, Hg 45.24.

Gef. » 37.60, » 2.57, » 45.07.

Außer in Alkohol, löst sich die Verbindung in Essigäther, Chloroform und heißem Wasser. Auch ihre sonstigen Eigenschaften stimmen mit der von Pesci auf anderem Wege erhaltenen Quecksilber-di-*o*,*o'*-benzoesäure überein, obwohl das von ihm beschriebene Produkt der Analyse nach weniger rein war.

Chlorquecksilber-salicylsäure-methylester
 $(\text{ClHg})^3\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})^2(\text{COOCH}_3)^1.$

15 g Quecksilberacetat werden mit dem gleichen Gewicht Salicylsäure-methylester unter Zugabe von 2.5 g Eisessig etwa 40 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Alsdann sind Quecksilberionen durch Natronlauge nicht mehr nachweisbar. Beim Erkalten fallen aus dem dickflüssigen Reaktionsgemisch nadelförmige Krystalle aus, die über Nacht stehen bleiben. Nach dem Absaugen und sorgfältigen Befreien von der Mutterlauge beträgt das Gewicht des Acetatquecksilberesters 9 g, oder etwa 52% der Theorie; durch Lösen in siedendem Essigäther und Fällern in Petroläther nach vorheriger Konzentration läßt sich der Ester analysenrein erhalten.

0.2057 g Sbst.: 0.2209 g CO_2 , 0.0436 g H_2O . — 0.2880 g Sbst.: 0.1639 g HgS
 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Hg}$ (410.1). Ber. C 29.26, H 2.46, Hg 48.77.
 Gef. » 29.29, » 2.37, » 49.04.

Der Ester schmilzt bei 202° (korr.) nach geringer vorheriger Sinterung; er löst sich gut im warmem Methyl- und Äthylalkohol, ferner in Essigäther, Aceton und Chloroform; in Petroläther und Wasser ist er schwer löslich, in Alkalien löst er sich unter Verseifung.

Die in der Mutterlauge verbliebenen etwa 48% des Esters lassen sich durch Fällern mit wäßriger Kochsalzlösung als Chlorquecksilber-salicylsäureester leicht und vollständig abscheiden. Die Verbindung fällt dabei in den meisten Fällen krystallinisch aus, und es konnten auf diese Weise 6 g oder 36,6% der Theorie gewonnen werden, sodaß die Gesamtausbeute nahezu 90% beträgt. Zur Analyse wurde in Essigäther gelöst und mit Petroläther gefällt, das Chlor nach der Liebig'schen Kalkmethode, das Quecksilber nach Aufschluß im Bombenrohr bestimmt.

0.1435 g Sbst.: 0.1306 g CO_2 , 0.0238 g H_2O . — 0.1498 g Sbst.: 0.0902 g HgS . — 0.1645 g Sbst.: 0.0586 g AgCl .

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{HgCl}$ (386.5). Ber.: C 24.84, H 1.83, Hg 51.75, Cl 9.17.
 Gef.: » 24.82, » 1.86, » 51.89, » 8.81.

Der Ester ist in Alkohol und den anderen organischen Lösungsmitteln schwerer löslich als das Acetat; in Ammoniumsulfid sind Chlorid und Acetat ziemlich beständig, aber weniger als der entsprechende Benzoessäureester. Von Halogenwasserstoffsäuren werden sie leicht zersetzt.

Sulfidquecksilber-salicylsäure-methylester
 $\text{S}[\text{Hg}.\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{COOCH}_3)]_2.$

In eine kalt gesättigte methylalkoholische Lösung von 10 g Acetatquecksilber-salicylsäure-methylester werden unter Rühren 35 ccm

alkalische Schwefelwasserstoff-Lösung, welche bei 20° gesättigt waren, eingetropft. Diese Menge entspricht der Bildung des neutralen Sulfids; ein Überschuß ist zu vermeiden, da das saure Sulfid merklich löslich ist. Der ausfallende Niederschlag wird abgesaugt und dann auf der Tonplatte sorgfältig von der Mutterlauge befreit. Nach dem Trocknen im Exsiccator stellt er ein amorphes, weißes Pulver dar. Die Ausbeute beträgt mit 7.5 g etwa 85 % der Theorie. In Berührung mit der Mutterlauge und beim Trocknen zeigt er Neigung, eine hellgelbe bis citronengelbe Färbung anzunehmen.

Zur Quecksilber-Bestimmung wurde das Sulfid im Bombenrohr mit rauch. Salpetersäure bei Zusatz von wenigen Tropfen Salzsäure aufgeschlossen und dann als Sulfid bestimmt. Beim kurzen Behandeln mit Salpetersäure in der Wärme spaltet die Substanz ein Molekül Quecksilbersulfid ab; der Niederschlag enthält sodann also Schwefel und die Hälfte des vorhandenen Quecksilbers. Diese Reaktion ermöglicht eine einfache aber genaue Schwefel-Bestimmung.

0.9953 g Sbst. spalten 0.3140 g HgS ab. — 0.2960 g Sbst.: 0.1871 g HgS.

$C_{16}H_{14}O_6Hg_2S$ (734.2). Ber. Hg 54.84, S 4.37.

Gef. » 54.47, 54.37, » 4.36.

Die Verbindung löst sich in Chloroform, Benzol und Anilin, sowie in verdünnten wäßrigen Alkalien oder Schwefelalkalien. Diese Lösungen verfärben sich in der Wärme fast momentan dunkelgelb bis rotgelb. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist das Sulfid praktisch unlöslich. Einen eigentlichen Schmelzpunkt besitzt es nicht.

Auch aus dem Chlorquecksilber-salicylsäureester läßt sich das Sulfid gewinnen, doch beschleunigt die dabei frei werdende Salzsäure seine Zersetzung.

Quecksilber-disalicylsäure-methylester, $Hg[C_6H_3(OH)(COOCH_3)]_2$.

10 g Sulfidquecksilber-salicylsäure-methylester werden etwa 6 Stunden auf etwa 110° erhitzt; das schwarze Reaktionsgemisch zeigt deutlichen Geruch nach freiem Salicylsäureester und wird nach dem Zerreiben mit 120 ccm Essigäther ausgezogen. Aus der Lösung lassen sich durch Eindunsten 0.8 g Quecksilber-disalicylsäure-methylester gewinnen, was einer Ausbeute von 12 % entspricht. Nach Umkrystallisieren aus Äther gibt die gereinigte Substanz mit kalter doppeltnormaler alkalischer Zinnchlorür-Lösung keine Quecksilberfällung mehr.

Zur Bestimmung des Quecksilbers wird etwa 0.2 g Ester in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und nacheinander 5 Stückchen metallisches Natrium

von Kirschkergröße in die Lösung eingetragen; das Quecksilber verbleibt nach der Reduktion als kleine Kugel, welche nach dem Dekantieren der Mutterlauge durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Alkohol leicht gereinigt werden kann.

0.1332 g Sbst.: 0.1850 g CO₂, 0.0310 g H₂O. — 0.2292 g Sbst.: 0.0899 g Hg.

C₁₆H₁₄O₆Hg (502.1). Ber.: C 38.24, H 2.88, Hg 39.83.

Gef.: » 37.88, » 2.60, » 39.22.

Der Ester löst sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Essigäther, Chloroform und Benzol, schwer in Äther und Petroläther. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt er bei 178—180° (korr.).

Da die Ausbeute wenig befriedigte, so haben wir den Quecksilber-disalicylsäure-äthylester nach der Methode von Pesci mit Natriumthiosulfat dargestellt.

Acetatquecksilber-salicylsäure-äthylester,

(CH₃.CO.OHg)C₆H₅(OH)(CO.OC₂H₅).

20 g Salicylsäure-äthylester werden im Glycerinbad auf 180° erwärmt und alsdann 20 g feingepulvertes Quecksilberacetat in kleinen Portionen zugegeben. Dabei entweicht die frei werdende Essigsäure unter Kochen, und man beläßt das Reaktionsgemisch so lange im Glycerinbad, bis ein amorphes, braungelbes Zwischenprodukt sich wieder gelöst hat, was nach wenigen Minuten der Fall ist; alsdann sind Quecksilber-ionen mit Natronlauge nicht mehr nachzuweisen. Das Reaktionsgemisch erstarrt beim Erkalten krystallinisch und wird nach dem völligen Erkalten zur Entfernung des überschüssigen Esters mit Petroläther verrieben und abgesaugt. Die Ausbeute ist mit 24 g nahezu quantitativ. Durch Umkrystallisieren aus Essigäther-Petroläther, dem etwas Eisessig zugesetzt wird, ist der Ester leicht analysenrein zu erhalten. Die Analyse wurde nach Frankland und Dappa ausgeführt.

0.2074 g Sbst.: 0.2352 g CO₂, 0.0522 g H₂O. — 0.2381 g Sbst.: 0.1133 g Hg.

C₁₁H₁₂O₅Hg (424.1). Ber. C 31.12, H 2.85, Hg 47.16.

Gef. » 30.93, » 2.82, » 47.59.

Im Capillarrohr sintert der Ester bei 200° und schmilzt alsdann bei 206° (korr.). Die Löslichkeitsverhältnisse und Eigenschaften entsprechen denen des Methylesters. Aus Essigäther-Petroläther wird der Ester in sternförmig verwachsenen Nadeln erhalten.

Quecksilber-disalicylsäure-äthylester,

[(C₂H₅.OOC)(OH)C₆H₅]₂Hg.

12 g Quecksilber-disalicylsäure-äthylester werden fein gepulvert in 120 ccm kalt gesättigte Natrium-thiosulfat-Lösung eingetragen, wobei

sich sehr rasch ein amorpher Niederschlag auszuscheiden beginnt. Nach etwa 6-stündigem Stehen wird abgesaugt und zur Kontrolle das abgespaltene Quecksilber in der Mutterlauge durch Ammoniumsulfid ausgefällt. Es werden so 3.9 g HgS statt 3.7 g erhalten, entsprechend $\frac{1}{2}$ Molekül. Der Rückstand wird nach dem Trocknen im Vakuum mit heißem Aceton ausgezogen, und aus diesem lassen sich nach dem Eindunsten 6.2 g Quecksilber-disalicylsäureester gewinnen, entsprechend einer Ausbeute von 82 %.

Zur Analyse wird die Substanz aus Äther umkrystallisiert und im Vakuum getrocknet. Das Quecksilber wurde, wie beim Methylester beschrieben, durch Reduktion mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung bestimmt.

0.2139 g Sbst.: 0.3160 g CO₂, 0.0685 g H₂O. — 0.2112 g Sbst.: 0.0791 g Hg.

C₁₈H₁₈O₆Hg (530.1). Ber. C 40.75, H 3.42, Hg 37.73.

Gef. » 40.29, » 3.58, » 37.46.

Nach Löslichkeit und Eigenschaften entspricht der Ester durchaus dem oben beschriebenen Methylester; Schmp. 193° (korr.).

Quecksilber-dianthranilsäure-methylester, Hg[C₆H₃(NH₂)(COOCH₃)₂].

10 g Acetatquecksilber-anthranilsäure-methylester¹⁾ werden in einem Gemisch von 3 Tln. Alkohol und einem Teil Wasser möglichst konzentriert gelöst und mit einer wäßrigen konzentrierten Lösung von etwa 20 g Natrium-thiosulfat versetzt. Es scheidet sich alsbald ein weißer amorpher Niederschlag ab, dessen Bildung durch gelindes Erwärmen bis auf etwa 45° begünstigt wird. Das Reaktionsgemisch bleibt etwa 1 $\frac{1}{2}$ Stunde bei dieser Temperatur stehen; alsdann wird im Vakuum stark eingedampft und der ausfallende krystallinische Niederschlag, etwa 7.5 g, nach dem Trocknen abgesaugt. Zur Reinigung wird der Ester in Essigäther gelöst, filtriert und nach dem Einengen tropfenweise bis zur entstehenden Trübung mit warmem Petroläther versetzt. Bei langsamem Erkalten krystallisiert die Verbindung in schönen, leicht gelb gefärbten Nadelchen. Die Ausbeute entspricht mit 4.5 g etwa 65 % der Theorie. Zur Analyse wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2010 g Sbst.: 9.7 ccm N (760 mm, 24°). — 0.2105 g Sbst.: 0.2942 g CO₂, 0.0640 g H₂O, 0.0837 g Hg.

C₁₆H₁₆O₄N₂Hg (500.2). Ber. C 38.36, H 3.22, N 5.60, Hg 39.98.

Gef. » 38.12, » 3.40, » 5.45, » 39.76.

Der Ester löst sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Essigäther, Aceton, Chloroform und Benzol; in Petroläther und Wasser ist

¹⁾ B. 47, 1930 [1914].

er schwer löslich. Auch in reinem Zustand besitzt er schwach gelbe Färbung. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt er bei 196—197° (korr.) nach geringem Verfärben.

Quecksilber-di-[*p*-amino-benzoesäure]-äthylester¹⁾,
 $\text{Hg}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{COO C}_2\text{H}_5)]_2$.

2 g Chlorquecksilber *p*-amino-benzoesäure-äthylester²⁾ werden mit einer Lösung von 5 g Natrium-thiosulfat in 20 ccm Wasser übergossen, wobei sich bei leichtem Erwärmen der Ester größtenteils löst; doch bevor diese Lösung beendet ist, beginnt bereits die Ausscheidung eines flockigen Niederschlags. Nach eintägigem Stehen wird abgesaugt und der Diester in Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute ist mit 1.3 g nahezu quantitativ. Die Verbindung löst sich gut in Eiseigäther; man erhält sie in schönen Nadeln, wenn man in Benzol aufnimmt und noch warm mit Petroläther versetzt. Wie der entsprechende Anthranilsäureester besitzt auch diese Verbindung gelbliche Farbe. Schmp. 176° (korr.).

0.2511 g Sbst.: 0.3781 g CO₂, 0.0970 g H₂O. — 0.2798 g Sbst.: 0.1227 g HgS.

C₁₈H₂₀O₄N₂Hg (528.2). Ber. C 40.89, H 3.82, Hg 37.86.

Gef. » 41.07, » 4.32, » 37.79.

Über die diesen Estern entsprechenden Quecksilberdicarbonsäuren, besonders die Quecksilber-disalicylsäuren, gedenken wir demnächst zu berichten.

75. K. Fajans: Die Energie der Atombindungen im Diamanten und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

[Aus der physik.-chem. Abtlg. des Chem. Labor. der Bayer. Akad. der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 10. Januar 1920.)

1. Einleitung.

Dank den Aufschlüssen, welche die letzten Jahre über die Struktur der Krystalle und der Atome gebracht haben, hat kürzlich auch die Thermochemie polar gebauter, salzartiger Verbindungen eine wesentliche Förderung erfahren. Es ist jetzt mit Sicherheit erwiesen, daß in Krystallen vom Typus des Kochsalzes die Ecken des Gitters abwechselnd durch positive Metallionen und negative Halogenionen

¹⁾ Experimentell bearbeitet von Dr. E. Liese.

²⁾ B. 52, 1785 [1919].