

Das Hauptmoment dabei ist das Einleiten von Chlor in absoluten Alkohol so lange, bis der Inhalt des Kolbens zu einer festen, weissen krystallinischen Masse gesteht. Es ist hierzu nöthig, dass ein starker Strom getrockneten Chlors, je nach Umständen, 60 bis 70 Stunden lang in den Alkohol eingeführt werde. Verfäht man dabei mit Umsicht, so erhält man stets ein gleiches Resultat und eine grosse Ausbeute von fast reinem Chloralhydrat.

Durch frühere Versuche hatten wir uns bereits überzeugt, dass Chloralhydrat sich sehr leicht überdestilliren lässt und sich leicht an den Wandungen des Apparats in feinen Nadeln ansetzt.

Wir stellten nun einen Sublimationsapparat her, indem wir zwei Trichter aufeinanderstellten. Das Ende des einen Trichters mündet in einen kleinen Kolben, der etwas rohes Chloralhydrat enthält, das Rohr des zweiten Trichters dient als Abzugsrohr. Der Kolben wird über einem Drathnetze erwärmt, das Chloralhydrat legt sich an den Wandungen der Trichter in schönen nadelförmigen Krystallen fest an. Diese, nach dem Erkalten mittelst eines Hornspatels abgeschabt, liefern ein schneeweisses, trockenes, neutrales Krystallpulver.

Eine Analyse haben wir noch nicht ausgeführt, zweifeln aber keinen Augenblick, dass diese Krystalle aus chemisch reinem Chloralhydrat bestehen.

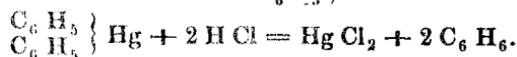
184. E. Dreher und R. Otto: Die Beziehungen des Quecksilberphenyls zur aromatischen Reihe.

Da von den metallorganischen Verbindungen der aromatischen Reihe bisher nur das Quecksilbernaphtyl (oberflächlich) bekannt ist, so schien es uns nicht uninteressant, die entsprechende Verbindung des Anfangsgliedes dieser Reihe, also das Quecksilberphenyl, näher zu betrachten. —

Das Quecksilberphenyl bildet sich durch Einwirkung von HgNa_2 auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$: $2(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}) + \text{HgNa}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{Hg} + 2\text{NaBr}$.

Ein geringer Zusatz von Essigsäureäther beschleunigt die Umsetzung bedeutend.

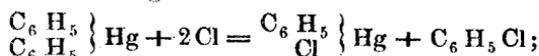
ClH , JH und BrH zersetzen das $\text{C}_6\text{H}_5 \left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{Hg}$ nach folgender Gleichung:



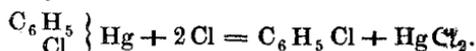
Schwache Salpetersäure liefert Benzol und salpetersaures Quecksilber (oxyd).

Durch Einwirkung von Chlor, Brom, Jod, war es unmöglich, chlorirte, bromirte und jodirte Producte des Quecksilberphenyls zu erhalten.

Folgende Zersetzungen finden statt:

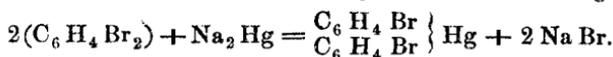


Wirkte ferner Chlor auf $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6 \text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{array} \right\} \text{Hg}$ ein, so bildete sich Quecksilberchlorid und Phenylchlorür:



Im analogen Sinne wirkt Brom und Jod auf Quecksilberphenyl ein.

Es wäre denkbar, durch Behandlung von Dibrombenzol mit HgNa_2 bromirte Producte des Phenylquecksilbers zu erlangen. Wie:



Ebenso war es unmöglich, nitrirte Producte des Quecksilberphenyls zu erhalten.

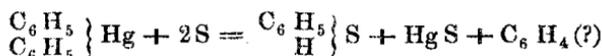
Rauchende Salpetersäure zersetzt augenblicklich das Quecksilberphenyl unter Abscheidung von Kohle. Unter den Zersetzungsproducten finden sich Benzol, Nitrobenzol und salpetersaures Quecksilber (oxyd). Kältemischungen milderten kaum die Lebhaftigkeit der Reaction. Ein anderer Weg nitrirte Producte des Quecksilberphenyls durch Behandlung von Bromnitrobenzol mit HgNa_2 zu erhalten, blieb gleichfalls erfolglos. Es fand eingreifende Spaltung statt und Humuskörper traten auf.

Die Einwirkung des Schwefels in der Glühhitze auf Quecksilberphenyl lieferte schwefelhaltige Derivate des Phenyls. Unter diesen sind mit Sicherheit Phenylsulfür und Phenylsulfhydrat nachgewiesen worden. Je nach den Bedingungen mussten also zwei Reactionen verlaufen:

I.

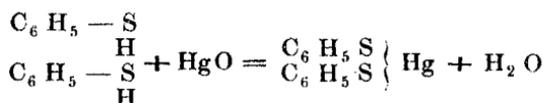


II.

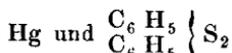


also Phenylsulfhydrat, Schwefelquecksilber und Phenylen. Dass diese letzte (hypothetische) Gleichung ihre Berechtigung hat, wird durch später anzugebende Versuche nachgewiesen werden.

Der Phenylsulfhydrat wurde durch Quecksilberoxyd in die Quecksilberverbindung übergeführt.



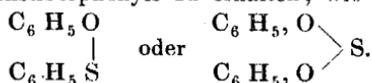
Diese Verbindung zerfällt beim Erhitzen in



also in Quecksilber und Phenylbisulfür.

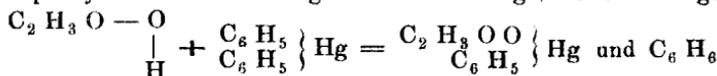
Die entsprechende Bleiverbindung zerfällt (wie Kekulé nachgewiesen) unter denselben Bedingungen in Schwefelblei und Phenylsulfür.

Durch Einwirkung von Sauerstoff war es nicht möglich, Oxyverbindungen des Quecksilberphenyls zu erhalten, wie etwa:

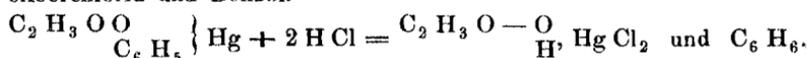


Silberoxyd mit einer Lösung von Quecksilberphenyl gekocht, zersetzte sich kaum. Uebermangansaures Kali veranlasste tiefer eingreifende Spaltungen. —

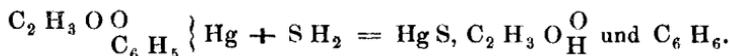
Eigenthümlich ist die Zersetzung, welche Essigsäure auf Quecksilberphenyl hervorruft. Sie geschieht nach folgender Gleichung:



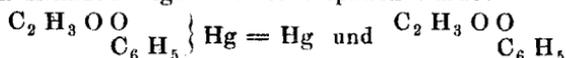
d. h. Essigsäure-Phenylquecksilber und Benzol. Beim Kochen mit H Cl zersetzt sich diese Quecksilberverbindung in Essigsäure, Quecksilberchlorid und Benzol.



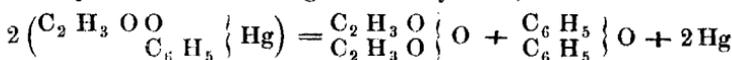
Durch lange anhaltende Einwirkung von Schwefelwasserstoff bildet sich aus dem Essigsäure-Phenylquecksilber Schwefelquecksilber, Essigsäure und Benzol.



Es liess sich vermuthen, dass sich dieses Essigsäure-Phenylquecksilber beim Erhitzen folgendermassen spalten würde:



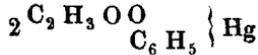
also in Quecksilber und Essigsäure-Phenyläther; oder



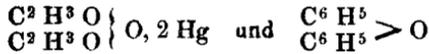
d. h. in Essigsäureanhydrid, Phenyläther und Quecksilber. Der Versuch zeigte jedoch, dass die Reaction in einem andern Sinne verlief. Beim Erhitzen schmilzt die Verbindung, alsdann findet lebhaftere Reac-

tion statt und unter Ausscheidung von Kohle destillirt ein Gemisch von Benzol, Essigsäure und Diphenyl über.

Diese eigenthümliche Zersetzung veranlasste gleich zu beschreibende Versuche, nach denen sich die Umsetzung folgendermassen deuten lässt:



zersetzt sich in



Der Sauerstoff greift $\text{C}_6 \text{H}_5$, $\text{C}_6 \text{H}_5$ an und bildet Wasser und Phenylen.

Das Phenylen zerfällt bei diesen Bedingungen, wie gleich nachgewiesen werden soll, in Benzol, Kohle und Diphenyl.

Beim vorsichtigen Erhitzen destillirt das Quecksilberphenyl unverändert über. Anders jedoch, wenn man die Dämpfe desselben durch eine mit Bimbleinstücken gefüllte glühende Röhre leitet.

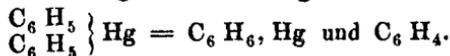
Alsdann scheidet sich Kohle ab; Benzol, Diphenyl und Quecksilber destilliren über. — Man könnte geneigt sein, diese Reaction folgendermassen zu deuten:

Das Quecksilberphenyl zersetzte sich in Hg und Diphenyl. Ein Theil des Diphenyl zersetzte sich alsdann in Kohle und Benzol.

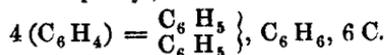
Hiernach würde das Benzol erst einer zweiten Zersetzungsphase seine Entstehung verdanken.

Wäre diese Annahme richtig, so müsste Diphenyl denselben Bedingungen unterworfen in Kohle und Benzol zerfallen. Bei diesem Glühversuch jedoch wurde Diphenyl nicht verändert.

Man muss also die Entstehung des Diphenyls in anderer Weise deuten und annehmen, dass dasselbe nicht als ein unmittelbares Entstehungsproduct, sondern sich als ein secundäres aus dem Quecksilberphenyl bildet und so das Benzol primär bei der Zersetzung auftritt. Hiernach ergiebt sich folgende Zersetzung:



Das Phenylen, unter den gegebenen Bedingungen nicht existenzfähig, zerlegt sich in Diphenyl, Benzol und Kohle.



Um diese Erklärung mehr zu bestätigen, wurde Dibenzyl



durch glühende Röhren geleitet und in der That zerfiel dasselbe in Toluol und Toluolylen.