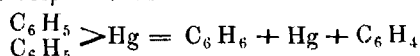


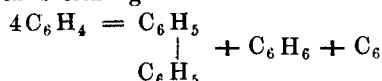
216. R. Otto: Ueber Quecksilberdiphenyl.

Hr. E. Dreher hat in seinem und meinem Namen am 25. October d. J. der Chemischen Gesellschaft eine Mittheilung „über die Beziehungen des Quecksilberphenyls zur aromatischen Reihe“ gemacht, in welcher er unter anderm auch das Zerfallen des Quecksilberdiphenyls bei höherer Temperatur in Kohle, Benzol, Diphenyl und Quecksilber erörtert.

Ich sehe mich zu der Erklärung genöthigt, dass ich die in jener Mittheilung gegebene Auffassung des Processes nicht theile. Ich war allerdings früher geneigt anzunehmen, dass sich das Quecksilberdiphenyl in dem besprochenen Versuche zunächst nach Gleichung

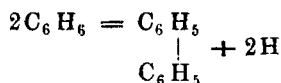


in Benzol, Quecksilber und Phenylen zerlege, und dass dann weiterhin das Phenylen nach Gleichung



in Diphenyl, Benzol und Kohle überginge. Aber es scheint mir, dass man im Stande ist, den Process viel einfacher und mit Umgehung eines hypothetischen Zwischenproductes, des Phenylen, zu deuten, wenn man zwei Thatsachen berücksichtigt, von welchen die eine schon früher von Berthelot gelegentlich seiner classischen Untersuchung, „über die Einwirkung der Hitze auf Benzol und analoge Kohlenwasserstoffe“ (Ann. d. Chem. CXLII. 252), die andere neuerdings von Brönner (ebendasselbst CLI. 51) beobachtet worden ist.

Berthelot hat bekanntlich gezeigt, dass das Benzol beim Durchleiten durch eine glühende Röhre theilweise in Diphenyl und Wasserstoff zerfällt:

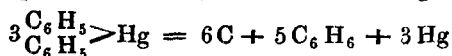


und im Einklange hiermit beobachtete Brönner, dass das Benzol, wenn es sich im status nascens befindet, eine grosse Neigung besitzt, unter Austritt von Wasserstoff in Diphenyl überzugehen; er constatirte demgemäss das Auftreten des Diphenyls bei der Destillation der Benzoesäure mit Kalk (neben Benzol). Brönner vermuthet ferner dass der von Chancel (Ann. d. Chem. LXXX. 285) als Nebenproduct bei der Darstellung des Benzophenons beobachtete, bei 65° schmelzende, rosenähnlich riechende Kohlenwasserstoff nichts weiteres als Diphenyl gewesen sei. Nach Berthelot ist die Menge des beim Durchleiten von Benzol durch glühende Röhren entstehenden Diphenyls so beträchtlich, dass diese Darstellungsmethode ihm vortheilhafter

zu sein scheint, als die bekannte Fittig'sche aus Natrium und Monobrombenzol.

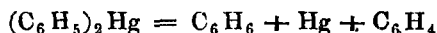
Hiernach fasse ich den Vorgang bei der Zersetzung des Quecksilberdiphenyls so auf:

Zunächst spaltet sich die Quecksilberverbindung nach Gleichung:



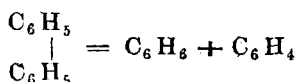
in Kohle, Benzol und Quecksilber; fernerhin geht ein Theil des Benzols unter Austritt von Wasserstoff in Diphenyl über.

Für die Möglichkeit des Zerfallens des Quecksilberdiphenyls nach Gleichung:



kann — wie das in der erwähnten Mittheilung von Hrn. Dreher geschieht — das Verhalten des Dibenzyls in höherer Temperatur, resp. seine Zersetzung im Toluol und Toluylen, nicht geltend gemacht werden. Die bedeutende Verschiedenheit zwischen der Constitution des nur aus zwei aromatischen Kernen bestehenden, in dem Quecksilberdiphenyl enthaltenen Diphenyls und des ausserdem zwei sogenannten Seitenketten aus der Gruppe der fetten Körper enthaltenden Dibenzyls dürfte hier das verschiedene Verhalten der Verbindungen bedingen.

Endlich würde, wenn sich bei der Zersetzung des Quecksilberdiphenyls vorübergehend Phenylen bildete, dasselbe wahrscheinlich in das polymere Chrysen umgewandelt werden ($3\text{C}_6\text{H}_4 = \text{C}_{18}\text{H}_{12}$); denn Berthelot giebt an, dass sich das Diphenyl beim Erhitzen in mit Wasserstoff gefüllten, geschlossenen, glühenden Röhren in Benzol und Chrysen zersetzt. Das Chrysen soll aber nach ihm aus dem zunächst bei der Reaction neben Benzol sich bildenden Phenylen:

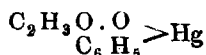


entstehen.

Chrysen trat aber, wovon ich mich durch neue, in grösserem Massstabe angestellte Versuche überzeugt habe, unter den Zersetzungsproducten des Quecksilberphenyls nicht auf.

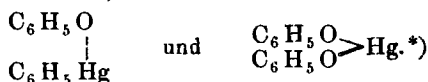
Ich bemerke, dass ich diese Auffassung des Vorganges schon auf der diesjährigen Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Innsbruck der chemischen Section vorgetragen habe.

Hiernach muss natürlich auch das Verhalten des Essigsäurequecksilbermonophenyls



bei höherer Temperatur und des Quecksilberdiphenyls beim Zusammenschmelzen mit Schwefel anders interpretirt werden.

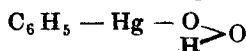
„Durch Einwirkung von Sauerstoff“ — so steht ferner in jener Mittheilung — „war es nicht möglich, Oxyverbindungen des Quecksilberphenyls zu erhalten, wie etwa



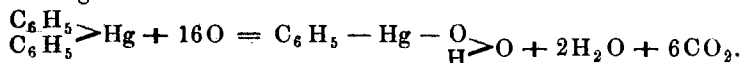
Versuche, durch directe Einwirkung von Sauerstoff solche Oxyverbindungen zu erhalten, sind nicht angestellt worden; dass Sauerstoff auf Quecksilberdiphenyl nicht verändernd einwirkt, wurde daraus gefolgert, dass dasselbe weder beim Liegen an der Luft im trocknen Zustande noch in seiner alkoholischen Lösung verändert wird.

Beim Kochen mit einer wässrigen Auflösung von übermangansaurem Kalium zersetzt sich die Verbindung, es scheidet sich MnO_2 ab; die alkalische Lösung enthält oxalsaures, kohlensaures Kalium und eine Verbindung, welche aus der Lösung durch Salzsäure abgeschieden werden kann und die empirische Formel $\text{C}_6\text{H}_6\text{HgO}_2$ besitzt. Sie zeigt ausgesprochene saure Eigenschaften: kaum löslich in Wasser, löst sie sich leicht in Alkalien, selbst in kohlen-sauren Alkalien unter Ausscheidung von CO_2 ; Säuren schlagen sie aus ihrer Lösung in Alkali nieder.

Vielleicht kann man die Verbindung als

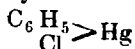


auffassen und ihre Entstehung neben Kohlensäure durch folgende Gleichung deuten:

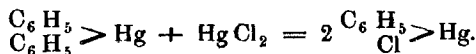


Mit der ausführlichen Untersuchung dieser Verbindung bin ich beschäftigt.

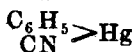
Die durch Einwirkung von Cl, Br, J auf Quecksilberdiphenyl neben Chlor-, Brom-, Jodphenyl entstehenden Producte



u. s. w. erhält man auch sehr einfach durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit Quecksilberchlorid u. s. w. im geschlossenen Rohre auf 140° , z. B.



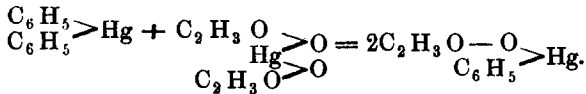
Auf diesem Wege kann man auch die Cyanverbindung



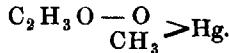
*) Bezüglich der Formeln in der Abhandlung von Dreher und Otto vergl. „Berichtigungen“ am Ende dieser Nummer.

darstellen. Durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit Rhodanquecksilber wird die entsprechende Sulfoeyanverbindung entstehen.

Das bei Einwirkung von Essigsäure auf Quecksilberdiphenyl neben Benzol sich bildende Essigsäurequecksilbermonophenyl erhält man auch direct aus essigsäurem Quecksilber (oxyd) und Quecksilberdiphenyl beim Erhitzen beider Verbindungen im geschlossenen Rohre auf 120°.



Diese Entstehungsweise der Verbindung giebt zugleich einen ferneren Beweis für die Richtigkeit der für dieselbe angenommenen Constitutionsformel. Auch die Quecksilberverbindungen aus der Reihe der sogenannten fetten Körper, z. B. Quecksilberdimethyl und Diäthyl geben analoge Verbindungen, z. B.



ich will endlich noch erwähnen, dass durch Einwirkung von Na_2Hg auf Bromtoluol ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} - \text{CH}_3$) Quecksilberditolyl entsteht; aus dem isomeren Brombenzyl ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$) eine isomere Quecksilberverbindung darzustellen, gelang nicht. Campisi hat im Juni 1866 der Pariser Akademie der Wissenschaften (vergl. Compt. rend. LXI. 861) eine ganz kurze Notiz eingereicht, nach welcher es ihm gelungen ist, nach einem sehr einfachen Verfahren — welches er aber nicht angiebt — Quecksilberbenzyl darzustellen. Ob damit das Quecksilberditolyl oder das dem Brombenzyl entsprechende Quecksilberdibenzyl gemeint ist, kann aus der Notiz nicht entnommen werden. Dass zwei isomere Monochlortoluole existiren und worauf die Isomerie derselben beruhe, war erst kurze Zeit vorher von Beilstein publicirt worden. (Göttinger gel. Anz. 1865, 516, Zeitschr. f. Chem. 1866, 17.)

Die Untersuchung des Quecksilberdiphenyls wird von mir fortgesetzt. Ueber die bisher gewonnenen Resultate wird demnächst in den Annalen der Chemie und in der Zeitschr. f. Chem. ausführlich berichtet werden.

Greifswald, am 10. November 1869.