

## 28. Siegfried Hilpert und Gerhard Grüttner: Quecksilberderivate des 1.5-Dibrom-pentans und von ihnen abgeleitete hochgliedrige Ringsysteme.

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 6. Januar 1914.)

Aliphatische Quecksilberverbindungen, in denen mehr als ein Atom Quecksilber in direkter Kohlenstoffbindung steht, sind bisher nur in ganz geringer Anzahl bekannt geworden. Zu diesen gehören die Quecksilber-Additionsprodukte des Methylenjodids und Jodoforms<sup>1)</sup> sowie die von K. A. Hofmann untersuchten Mercarbid<sup>2)</sup>. Dagegen fehlen noch vollständig einfache Derivate mehrgliedriger, gesättigter Kohlenwasserstoffe. Der Grund liegt darin, daß bei den aliphatischen Polyhalogeniden die gebräuchlichen Methoden zur Herstellung der Metall-Kohlenstoff-Bindung versagen. Erst in neuerer Zeit lehrten die Arbeiten von Brauns und seiner Schüler<sup>3)</sup>, daß die  $\omega, \omega'$ -dihalogen-substituierten, normalen Kohlenwasserstoffe (C größer als 3) mit Magnesium unter Bildung von Dimagnesiumverbindungen reagieren. Es war für uns von Interesse zu untersuchen, ob sich diese Magnesiumverbindungen in der von uns früher<sup>4)</sup> angegebenen Weise in die entsprechenden Quecksilberverbindungen überführen ließen. Diese Umsetzung verläuft, wie wir früher gezeigt haben, so gut wie quantitativ, so daß man aus den Mengenverhältnissen der leicht isolierbaren Quecksilberverbindungen direkt auf die Zusammensetzung der ätherischen Magnesiumverbindungen schließen kann. Wir wählten für unsere Untersuchungen das am leichtesten zugängliche 1.5-Dibrom-pentan. Zudem brauchten wir die Kenntnis gerade dieser Körper, um die Aufspaltungsprodukte der in der folgenden Arbeit beschriebenen cyclischen Quecksilber-amylen<sup>e</sup> identifizieren zu können. Das Ausgangsmaterial stellten wir genau nach der von v. Braun<sup>5)</sup> angegebenen Vorschrift durch Aufspaltung von Benzoyl-piperidin mittels Phosphorpentabromid her.

Die Einwirkung des Magnesiums auf das 1.5-Dibrom-pentan in absolut-ätherischer Lösung ist von Grignard und Vignon<sup>6)</sup> entdeckt und später von v. Braun und Sobecki<sup>7)</sup> genauer untersucht

<sup>1)</sup> Beilstein, 3. Aufl. I, 1525.

<sup>2)</sup> B. 31, 1904 [1898]; 32, 871 [1899]; 31, 2217 [1898].

<sup>3)</sup> v. Braun und Sobecki, B. 44, 1918 [1911] u. a. a. O.

<sup>4)</sup> Hilpert und Grüttner, B. 46, 1686 [1913].

<sup>5)</sup> B. 37, 3210 [1904]. <sup>6)</sup> C. r. 144, 358 [1907]. <sup>7)</sup> l. c.

worden. Die beiderseitigen Angaben stimmen nicht ganz überein; während die französischen Forscher beim Einleiten von Kohlensäure in die Lösung der Dimagnesiumverbindung als Hauptprodukt Cyclohexanon und Pimelinsäure neben sehr wenig Dekamethylen-1.10-dicarbonsäure erhielten und keine erheblichen Mengen höherer Kondensationsprodukte beobachteten, folgte v. Braun aus der Umsetzung der Dimagnesiumverbindung mit Wasser und Essigester, daß das normale Reaktionsprodukt, Pentamethylen-1.5-dimagnesiumdibromid nur in einer Menge von 50% entsteht, während der Rest durch höher molekulare Kondensationsprodukte gebildet wird.

Wir konnten beide Beobachtungen bestätigen. Beschleunigt man die Reaktion durch besonders günstige Bedingungen (absolut wasserfreier Äther, aktiviertes Magnesium und Jodzusatz), so verläuft die Einwirkung zwar sehr rasch, das Produkt zeigt aber starke Verharzung. Die Umsetzung mit Quecksilberbromid liefert das normale Pentamethylen-1.5-diquecksilberdibromid nur in einer Ausbeute von 50% der Theorie, entsprechend den Angaben v. Brauns. Mäßigt man dagegen die Reaktion durch geeignete Maßnahmen (nicht völlig entwässertes Äther, nicht aktiviertes Magnesium), so verläuft die Umsetzung zwar sehr langsam, die Kondensationen aber treten völlig zurück, und man erhält ein harzfreies Produkt, aus dem sich durch Umsetzung mit Quecksilberbromid in einer Ausbeute von etwa 90% der Theorie Pentamethylen-1.5-diquecksilberdibromid isolieren läßt.

Analoge Beobachtungen sind bei der Einwirkung von Magnesium auf Äthylenbromid gemacht worden. Grignard und Tissier<sup>1)</sup> erhielten nur Äthylen, Ahrens und Stapler<sup>2)</sup>, sowie Bischoff<sup>3)</sup> konnten dagegen durch starke Mäßigung der Reaktion durch Kühlung und Zusatz von »negativen Katalysatoren« (Äthyloxalat), den Eintritt von 1 und 2 Atomen Magnesium in das Äthylenbromid erreichen. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Benzylchlorid. Nach den widersprechenden Angaben von Houben<sup>4)</sup>, Hell<sup>5)</sup>, Klages<sup>6)</sup> und Wolff<sup>7)</sup> setzen sich Benzylchlorid resp. -bromid in absolutem Äther mit Magnesium bald quantitativ zu Benzylmagnesiumhalogenid um, bald wird eine erhebliche Kondensation unter Bildung von Dibenzyl beobachtet.

Das Pentamethylen-1.5-diquecksilberdibromid zeigt im allgemeinen die Eigenschaften der einfachen Alkylquecksilberhalogenide; das Metall ist ebenso fest gebunden wie z. B. im Äthylquecksilber-

<sup>1)</sup> C. r. **132**, 831 [1901].

<sup>2)</sup> B. **38**, 1296, 3259 [1905].

<sup>3)</sup> B. **38**, 2078 [1905].

<sup>4)</sup> B. **36**, 3084 [1903].

<sup>5)</sup> B. **37**, 455 [1904].

<sup>6)</sup> B. **37**, 1449 [1904].

<sup>7)</sup> B. **38**, 2222 [1905].

chlorid. Es wird in der Kälte durch Schwefelammonium nicht, in der Hitze nur in ganz geringer Menge als Sulfid abgespalten. Ferner zeigt sich, daß die beiden Quecksilberatome in dem hier vorhandenen Abstand keinerlei Einfluß auf einander besitzen, der die normalen Reaktionen des Typus  $\text{Alk.HgHal}$  stört. Dagegen ermöglicht die Reaktionsfähigkeit der beiden Halogene die Darstellung neuer Ringsysteme. Von diesen haben wir das Sulfid und das Acetylid<sup>1)</sup> erhalten. Ersteres entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung des Bromides in Pyridin.

Die Formel  $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{Hg} \text{---} \text{S} \text{---} \text{Hg} \end{array} \right\rangle \text{CH}_2$  ist die einfachste, aber es ist nicht unmöglich, daß die Bindung von Quecksilber an Schwefel zu Polymeren führt. Der Körper ist sehr beständig. In der Hitze spaltet er langsam Quecksilbersulfid ab. Normalerweise liefern Organo-quecksilbersulfide bei dieser Behandlung Schwefelquecksilber und Quecksilber-dialkyle<sup>2)</sup>. Hier hätte man bei analoger Reaktion die Bildung eines cyclischen Quecksilber-amylens erwarten sollen. Es bildeten sich jedoch neben freiem Metall nur ganz geringe Mengen einer organischen Quecksilberverbindung, wahrscheinlich weil die zur Abspaltung des Quecksilbersulfids nötige Temperatur viel zu hoch war (180–200°).

Das Acetylen-Derivat wird durch Einleiten von Acetylen in die ammoniakalische Lösung des Nitrates erhalten. Die einfachste Formel wäre  $\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{Hg} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{Hg} \end{array} \right\rangle \text{CH}_2$ , doch sind Polymerisationen analog dem Sulfid durchaus denkbar. Die Unlöslichkeit der beiden Ringkörper in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln gestattet die Bestimmung der Molekulargröße nicht, jedoch liegen hier Ringe mit mindestens 8 bzw. 9 Gliedern vor.

Das Pentamethylen-1.5-diquecksilberdibromid setzt sich mit alkoholischem Jodkalium leicht und quantitativ in das Jodid, mit feuchtem Silberoxyd dagegen nur ziemlich schwierig in das Hydroxyd um. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Salzen dient daher zweckmäßig das in verdünntem Alkohol ziemlich leicht lösliche Nitrat, das aus dem Bromid durch doppelte Umsetzung mit Silbernitrat glatt erhalten wird. Durch Fällung des gelösten Hydroxydes oder Nitrates mit zweibasischen Säuren oder deren Salzen (Schwefelsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Azelainsäure) können leicht sauer-

<sup>1)</sup> Mit der Untersuchung der Einwirkungsprodukte von Acetylen auf die Lösungen der einfachen Alkyl- und Aryl-Quecksilberhydroxyde ist der eine von uns zurzeit beschäftigt. Es wird demnächst darüber berichtet werden.

<sup>2)</sup> Pesci, G. 29, 1, 395.

stoffhaltige Ringe dargestellt werden; wenn auch diese Ringsysteme wegen des noch unaufgeklärten Verhaltens des Sauerstoffes vorläufig für spannungstheoretische Folgerungen nicht verwendet werden können. zeigt doch z. B. das mit größter Leichtigkeit entstehende azelainsaure Salz, daß sich sauerstoffhaltige Ringe mit ganz beträchtlicher Gliederzahl (18) sehr leicht bilden können und ganz beständig sind.

Bemerkenswert ist ferner das Produkt, das aus dem Bromid durch Einwirkung von überschüssigem Phenyl-magnesiumbromid entsteht, welchem die Konstitution



zukommen muß und welches einen bisher nicht bekannten Typus von Quecksilber-dialkylen darstellt. Zunächst befinden sich hier zwei Quecksilberatome als Bindeglieder in einem halogen- und sauerstofffreien Kohlenstoffskelett. Fernerhin sind die beiden Valenzen der Quecksilberatome von verschiedenen Kohlenwasserstoffresten besetzt. Wir haben auf ähnliche Weise noch eine Reihe anderer solcher bisher trotz mehrerer Versuche<sup>1)</sup> nicht bekannter »gemischter Quecksilberdialkyle«, dargestellt, über die demnächst berichtet werden soll<sup>2)</sup>.

### Experimentelles.

#### Pentamethylen-1.5-diquecksilberdibromid.

1. Versuch. 20 g 1.5-Dibrom-pentan wurden in 50 g fast völlig entwässertem Äther gelöst und mit 4.1 g Magnesiumspänen und 1 Körnchen Jod bis zum Einsetzen der Reaktion am Rückflußkühler erwärmt. Das reinste Produkt wurde erhalten, wenn nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde die Einwirkung so stark geworden war, daß der Äther von selbst in ganz geringem Sieden blieb. Als dieses aufhörte, wurde auf dem Wasserbad noch 12 Stunden erwärmt. Das Reaktionsprodukt bestand dann aus zwei fast völlig farblosen Schichten, die keine Spur von Verharzung zeigten. Beinahe das gesamte Magnesium war gelöst, ein Zeichen, daß Kondensationen nur in ganz geringem Maße stattgefunden haben konnten. Die von Magnesiumresten abgegossene Lösung wurde mit noch 50 g absolutem Äther verdünnt und 66 g (1.1 Mol) staubfein pulverisiertes, getrocknetes Quecksilberbromid in Portionen von etwa 5 g langsam zugegeben. Die ziemlich lebhaft eintretende Einwirkung wurde durch Kühlen gemäßigt. Nach beendigem Eintragen wurde eine Stunde gekocht und über Nacht sich selbst überlassen.

Das Reaktionsprodukt, das noch immer Schichtenbildung zeigte, wurde mit 1-prozentiger Salzsäure zersetzt, der Äther zuletzt bei 60° völlig abgeblasen, die heiße Flüssigkeit dekantiert und der Niederschlag noch einmal mit 1-prozentiger Salzsäure bei 60° behandelt. Dann wurde heiß abgesaugt,

<sup>1)</sup> Frankland, A. 111, 57.

<sup>2)</sup> Bisher untersuchten wir Quecksilber-äthyl-phenyl, Quecksilber-äthyl-benzyl und Quecksilber-benzyl-phenyl.

mit kaltem Wasser und zur Entfernung quecksilberfreier Verunreinigungen dreimal mit kaltem Alkohol gewaschen. Zur völligen Beseitigung des unangegriffenen Quecksilberbromids wurde der Rückstand portionsweise unter Umrühren in 500 g siedendes Wasser eingetragen, 15 Minuten auf dem Wasserbade digeriert, kochend abgesaugt, mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und bei 100° getrocknet. Ausbeute an Rohprodukt: 49 g = 89.4 % der Theorie. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt mit 500 g Toluol 15 Minuten unter Rückfluß stark gekocht und durch einen geheizten Trichter filtriert. Aus dem Filtrat krystallisierten schneeweiße, zu Drusen vereinigte doppelbrechende Nadelchen, die nach halbstündigem Stehen in Eis abgesaugt, mehrmals mit Äther gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 110° getrocknet wurden. Mit der Mutterlauge wurde das Rohprodukt wiederholt aufgekocht. Nach dem dritten Male blieb nur noch ein ganz geringer, schwachbrauner Rückstand, der sich mit Pyridin momentan schwärzte und offenbar höher-molekulare Kondensationsprodukte enthielt.

Zur Analyse wurde noch einmal aus Toluol umkrystallisiert. Die reine Substanz sinterte im Röhrchen bei 149° und schmolz scharf bei 150° (unkorr.).

0.3392 g Sbst.: 0.1209 g CO<sub>2</sub>. — 0.4635 g Sbst.: 0.3405 g HgS (nach Carius). — 0.5108 g Sbst.: 0.2995 g AgBr (nach Carius).

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (629.8). Ber. C 9.51, Br 25.34, Hg 63.57.  
Gef. » 9.72, » 24.95, » 63.33.

Pentamethylen-1.5-diquecksilberdibromid ist sehr schwer löslich in heißem Wasser, heißem Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther und Äther, mäßig löslich in heißem Alkohol und Aceton, ziemlich reichlich in kochendem Toluol und Xylol. Spielend lösen Pyridin, Anilin und Dimethylanilin schon in der Kälte; aus diesen Lösungen kann das ursprüngliche Produkt durch Petroläther wieder gefällt werden, so daß Additionsverbindungen nicht vorliegen dürften. Die reine Verbindung schwärzt sich mit Pyridin nicht.

Um zu erfahren, unter welchen Bedingungen die Reaktion nach den Beobachtungen v. Brauns verläuft, haben wir noch folgenden Versuch angesetzt:

2. Versuch. 20 g 1.5 g Dibrom-pentan wurden in 50 g Äther gelöst, der über Natrium destilliert und unmittelbar vor dem Versuch noch einmal 12 Stunden über viel frischen Natriumdraht gestellt war. Dazu wurden 0.5 g Jod und 4.1 g ganz frisch aufs sorgfältigste aktivierte Magnesiumspäne noch warm zugegeben. Auch die verwendeten Glasgefäße waren von anhaftender Feuchtigkeit durch Trocknen bei 170° und Erkalten über Phosphorpentoxyd völlig befreit worden. Die Reaktion begann sofort und war trotz guter Eiskühlung kaum zu mäßigen. Bereits nach 20 Minuten war die Umsetzung beendet; dann wurde noch 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt, das noch erhebliche Mengen ungelöstes Magnesium enthielt — ein Zeichen beträchtlicher Kondensation —, hatte dunkelbraune Farbe und zeigte starke Verharzung. Nach der Umsetzung mit 66 g Quecksilberbromid und Anarbeitung in der vorher beschriebenen Weise erhielten wir 46 g stark

braunes Kohprodukt. Nach dreimaligem Extrahieren mit je 500 g Toluol hinterblieben noch etwa 15 g eines sehr schwer löslichen, stark verharzten Rückstandes, der sich mit Pyridin sofort schwärzte. Seine Aufarbeitung lieferte zwar krystallinische, aber stark gefärbte, ganz uneinheitliche Produkte von hohem, aber unscharfen Schmelzpunkten. Offenbar lagen die Quecksilberverbindungen des Decans, Pentadecans und noch höherer Paraffine vor, deren fast völlige Unlöslichkeit in den meisten Solvenzien keine Trennung gestattete. Die einzigen, noch in Betracht kommenden Lösungsmittel, Pyridin und Anilin, lösten zwar in der Wärme reichlich, doch war eine fraktionierte Krystallisation oder fraktionierte Ausfällung nicht ausführbar. Aus den Toluol-Auszügen krystallisierten 26 g = 47% vom angewandten Dibrompentan noch schwach gelb gefärbtes Pentamethylen-1.5-diquecksilberdibromid, das auch nach nochmaligem Umkrystallisieren nicht ganz weiß, aber vom richtigen Schmp. 150° (unkorr.) erhalten wurde.

0.3350 g Sbst.: 0.1188 g CO<sub>2</sub> — 0.4577 g Sbst.: 0.2706 g AgBr direkt gefällt. — 0.5572 g Sbst.: 0.4082 g HgS (nach Carius).

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (629.8). Ber. C 9.51, Br 25.34, Hg 63.57.

Gef. » 9.65, » 25.16, » 63.13.

Jodid. 3 g Bromid wurden in 40 ccm Benzol und 40 ccm absolutem Alkohol heiß gelöst, ein geringer Überschuß kalt gesättigter alkoholischer Jodkalium-Lösung zugegeben und eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten krystallisierte das Jodid in feinen, weißen Nadelchen, die abgesaugt, mit Alkohol und Wasser gewaschen und aus gleichen Teilen Alkohol und Benzol umkrystallisiert wurden. Die Krystalle sinterten im Röhrchen bei 115° und schmolzen scharf bei 117° (unkorr.).

0.3030 g Sbst.: 0.2003 g AgI direkt gefällt. — 0.2424 g Sbst.: 0.1590 g AgI (nach Carius).

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>Hg<sub>2</sub>I<sub>2</sub> (723.8). Ber. I 35.06. Gef. I 35.73, 35.46.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Jodids sind denen des Bromids analog, nur ist das Jodid etwas schwerer löslich. Längeres Kochen mit benzolischer Jodlösung spaltet es in Quecksilberjodid und Dijodpentan.

Sulfid. 20 g Bromid wurden in 100 g Pyridin gelöst und in die eiskalte Lösung eine Stunde lang Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei das Sulfid in rein weißen Flocken ausfiel. Danach wurde mit 100 g eiskaltem Äther verdünnt, abgesaugt, gründlich mit Pyridin-Äther und reinem Äther gewaschen und im Vakuum über Phosphor-pentoxyd bei 65° getrocknet. Ausbeute 14 g, fast quantitativ.

0.6800 g Sbst.: 0.2795 g CO<sub>2</sub>. — 0.7785 g Sbst.: 0.3720 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.5230 g Sbst.: 0.2450 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.6437 g Sbst.: 0.5942 g HgS.

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>Hg<sub>2</sub>S (502.1). Ber. C 11.65, Hg 79.68, S 6.37.

Gef. » 11.22, » 79.57, » 6.43, 6.57.

In reinem Zustand bildet das Sulfid ein schneeweißes, niemals graustichiges, amorphes, völlig geruchloses Pulver. Es ist fast unlöslich in sämtlichen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Pyridin und Anilin nehmen geringe Mengen davon auf. Trocken erhitzt, schwärzt es sich erst oberhalb  $160^{\circ}$  unter Abscheidung von Quecksilbersulfid, in Berührung mit Pyridin oder Anilin schon von  $70^{\circ}$  an, doch war es unmöglich, die Abspaltung von Quecksilbersulfid in Lösung selbst durch tagelanges Schütteln im Druckrohr bei  $175^{\circ}$  quantitativ zu gestalten. Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunkterhöhung in Pyridin scheidet natürlich an der Spaltung des Sulfids. Beim trocknen Destillieren unter 1 mm Druck ging bei  $190^{\circ}$  metallisches Quecksilber und ein Öl über, das im Kolbenhals sofort zu weichen, weißen Krystallen erstarrte. Diese besaßen unerträglich widerlichen Geruch, lösten sich leicht in Benzol und entfärbten in der Kälte sofort benzolische Jodlösung unter Abscheidung eines weißen, schwer löslichen Jodids. Eine nähere Untersuchung war wegen der sehr geringen Menge nicht möglich.

Hydroxyd. 10 g Bromid wurden in möglichst wenig heißem Xylol gelöst, 5.5 g (1.5 Mol) trocknes Silberoxyd und 200 g Alkohol von 80 % zugegeben und 20 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Die vom Silberoxyd abfiltrierte Lösung wurde auf dem Wasserbade fast völlig abgedampft, mit 50 g kochendem, absolutem Alkohol aufgenommen und filtriert. Beim Abkühlen krystallisierten haarfeine, weiße Nadelchen. Ausbeute 6.4 g = 80 % der Theorie.

0.1398 g Subst. (aus 80-prozentigem Alkohol): 0.1278 g HgS.

$C_5H_{12}Hg_2O_2$  (504.1). Ber. Hg 79.36. Gef. Hg 78.77.

Das Hydroxyd zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt. Nach starkem Sintern schäumte es im Röhrchen bei  $155^{\circ}$  unkorrekt auf, wohl infolge von Wasserverlust. Es ist in verdünntem Alkohol leichter, in Pyridin schwerer löslich als das Bromid.

Sulfat. 4 g Hydroxyd wurden in 100 g 50-prozentigem Alkohol heiß gelöst, mit der berechneten Menge 10-prozentiger Schwefelsäure versetzt und über Nacht stehen gelassen. Es hatten sich mikroskopische, weiße Nadelchen abgeschieden, die abgesaugt und mit 50-prozentigem Alkohol gewaschen wurden. Ausbeute 2 g.

0.1694 g Subst.: 0.0692 g  $BaSO_4$ . — 0.2145 g Subst.: 0.1755 g HgS.

$C_5H_{10}Hg_2SO_4$  (566.1). Ber. S 5.65, Hg 70.72.

Gef. » 5.61, » 70.53.

Das Sulfat zeigte keinen Schmelzpunkt, sondern färbte sich im Röhrchen oberhalb  $150^{\circ}$  plötzlich schwarz.

Nitrat. Lösungen des Nitrates ließen sich einfach herstellen durch Fällen der mit ein paar Tropfen Salpetersäure angesäuerten, alkoholischen Lösung des Bromids in der Siedehitze mit der genau berechneten Menge

**Silbernitrat.** Das Nitrat krystallisierte in mikroskopischen, weißen Nadelchen und war auch im kalten, verdünnten Alkohol ziemlich leicht löslich. War das Nitrat aus rohem Bromid hergestellt, so entstand beim Ammoniakalischmachen seiner Lösung ein geringer, im Überschuß unlöslicher schwarzer Niederschlag, der keine Spur freies oder ionisiertes Quecksilber enthielt, also offenbar von den höheren Kondensationsprodukten herrührte. Nach dem Abfiltrieren war die Lösung zu Umsetzungen rein genug.

**Chlorid.** Aus der Lösung des Nitrates in 50-prozentigem Alkohol durch Fällen mit Salzsäure erhalten. Aus Benzol umkrystallisiert. Weiße Nadelchen. Sinterte im Röhrchen bei 183°, schmolz scharf bei 184° unkorrr. Löslichkeitsverhältnisse analog dem Bromid.

0.9426 g Sbst.: 0.5010 g AgCl.

$C_3H_{10}Hg_2Cl_2$  (541). Ber. Cl 13.12. Gef. Cl 13.15.

**Ferrocyanat, Oxalat und Succinat.** Aus der Lösung des Nitrates in 50-prozentigem Alkohol durch Fällen mit der entsprechenden Säure und Neutralisieren mit Ammoniak erhalten. Sehr schwer lösliche, weiße Flocken, die sich beim Erhitzen zersetzen.

**Azelainsaures Salz.** Aus der Lösung des Nitrats in 50-prozentigem Alkohol durch Fällen mit einer Lösung von azelainsaurem Natrium in 50-prozentigem Alkohol. Weiße Schuppen. Aus Pyridin umkrystallisiert. Verkohlte beim Erhitzen.

0.9840 g Sbst.: 0.9267 g  $CO_2$ , 0.3189 g  $H_2O$ , 0.5978 g Hg.

$C_{14}H_{24}Hg_2O_4$  (656.2). Ber. C 25.60, H 3.69, Hg 60.96.

Gef. » 25.68, » 3.63, » 60.75.

**Acetylen-Derivat.** Eine Lösung von 5 g reinem Nitrat in 150 ccm Alkohol wurde ammoniakalisch gemacht und bei 0° eine Stunde lang reines Acetylen eingeleitet. Es fiel sogleich ein weißer, flockiger Niederschlag, der abgesaugt, mit eiskaltem Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde. Ausbeute 3.5 g.

0.9066 g Sbst.: 0.5602 g  $CO_2$ , 0.1666 g  $H_2O$ . — 0.4724 g Sbst.: 0.4422 g HgS.

$C_7H_{10}Hg_2$  (494.1). Ber. C 17.00, H 2.04, Hg 80.96.

Gef. » 16.85, » 2.06, » 80.60.

Die Verbindung war unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen färbte sie sich braun bis schwarz und verbrannte, ohne zu schmelzen, mit weißem Licht. In benzolischer Suspension entfärbte sie in der Hitze rasch benzolische Jodlösung unter Abscheidung von Quecksilberjodid und Bildung von Dijod-pentan. Gleichzeitig trat der unangenehme Geruch des Dijod-acetylens auf.

**Pentamethylen-1.5-diquecksilber-diphenyl.** In 23 g Phenyl-magnesiumbromid in absolutem Äther (vierfache berechnete Menge) wurden 10 g staubfein pulverisiertes, getrocknetes Dibromid in kleinen



Portionen allmählich eingetragen; unter gelindem Sieden des Äthers erfolgte langsam Lösung. Dann wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die Ätherlösung abgetrennt, filtriert, getrocknet und der Äther bei gewöhnlicher Temperatur zuletzt im Vakuum verdunstet. Das zurückbleibende, kaum gefärbte Öl wurde zur Entfernung quecksilberfreier Beimengungen dreimal mit der je fünffachen Menge absoluten Alkohols im Scheidetrichter gut durchgeschüttelt, dann in einem Gemisch von einem Teil Benzol und zwei Teilen absolutem Alkohol heiß gelöst, filtriert und durch starkes Abkühlen wieder ausgefällt. Dies wurde noch einmal wiederholt und das vom Lösungsmittel getrennte Öl 20 Stunden im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei  $110^{\circ}$  gehalten. Gewichtskonstanz war bereits nach 4 Stunden eingetreten. Ausbeute wegen der sehr verlustreichen Reinigung nur 4 g.

0.3338 g Sbst.: 0.3928 g  $\text{CO}_2$ , 0.1098 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.2105 g Hg.

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{Hg}_2$  (624.2). Ber. C 32.68, H 3.23, Hg 64.08.

Gef. » 32.09, » 3.65, » 63.06.

Bei der Beurteilung des Resultates ist zu berücksichtigen, daß die Verbindung nicht krystallisiert und nicht im Vakuum destilliert werden konnte, so daß eine andre Reinigung, als die oben beschriebene, nicht möglich war. Doch dürften Analyse und Eigenschaften keinen Zweifel über ihre Zusammensetzung lassen. Pentamethylen-1.5-diquecksilber-diphenyl ist ein nahezu farbloses, dickflüssiges Öl von dem bekannten widerlichen Geruch aller nach Grignard dargestellten Quecksilber-Verbindungen, fast ganz unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol. Auch kochender Alkohol löste nur wenig (Trennung von Quecksilber-diphenyl). Es ist die bei weitem beständigste aller von uns dargestellten »gemischten« Organoquecksilber-Verbindungen. Im Vakuum spaltete es sich erst bei  $180^{\circ}$  unter Quecksilber-Abscheidung. Benzolische Jodlösung wurde bei  $35^{\circ}$  rasch entfärbt. Es fiel Pentamethylen-1.5-diquecksilberdijodid aus, das wir aus Benzol umkrystallisierten und durch Schmp.  $117^{\circ}$  unkor. sowie Jodbestimmung identifizierten (gef. 35.03 % Jod). Die Spaltung beweist, daß das Quecksilber am Alkyl fester haftet, als am Phenyl. Längeres Kochen mit überschüssiger Jodlösung spaltete in Quecksilberjodid, 1.5-Dijod-pentan und Jodbenzol.