

107. Siegfried Hilpert und Gerhard Grüttner: Über gemischte Quecksilber-dialkyle.

[Aus dem Anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 5. Mai 1915.)

Gemischte Quecksilberdialkyle, bei denen also beide Valenzen des Quecksilbers durch verschiedene Alkylgruppen besetzt sind, konnten bisher in reinem Zustand nicht dargestellt werden. Die einzigen in der Literatur verzeichneten Versuche wurden von Frankland ausgeführt, jedoch mit negativem Ergebnis. Er stellte zwar fest, daß Zinkäthyl auf Methylquecksilberjodid und umgekehrt Zinkmethyl auf Äthylquecksilberchlorid lebhaft einwirken. Es gelang aber in beiden Fällen nicht, aus dem Reaktionsprodukt das gesuchte Methylquecksilberäthyl zu isolieren. Im Verlauf der beiden Reaktionen zeigte sich dagegen eine prinzipielle Verschiedenheit.

Bei der Destillation des Einwirkungsproduktes von Zinkäthyl auf Methylquecksilberjodid erhielt Frankland sofort zwei scharf getrennte Fraktionen, von denen die eine aus Zinkdimethyl, die andere aus Quecksilberdiäthyl bestand. Es hatte also ein glatter Austausch der Alkylgruppen stattgefunden, und vor allem fehlte jedes Anzeichen für die intermediäre Bildung einer gemischten Verbindung. Wesentlich anders verlief die Destillation des Einwirkungsproduktes von Zinkdimethyl auf Äthylquecksilberchlorid. Die Flüssigkeit zeigte keinen konstanten Siedepunkt. Das anfangs nur 10° betragende Intervall (127—137°) vergrößerte sich bei jeder folgenden Destillation, und nach mehrmaligem Fraktionieren war das Produkt völlig in Quecksilberdimethyl und Quecksilberdiäthyl zerfallen. Da ein Gemisch dieser beiden Verbindungen durch einmalige Destillation völlig getrennt werden kann, so hat das Produkt der zweiten Reaktion zunächst nicht aus diesen bestanden. Man muß vielmehr annehmen, daß hier Methylquecksilberäthyl vorlag, das in der Hitze langsam in die Diäthyl- und Dimethylverbindungen zerfiel. Frankland hat aus dem Unterschied im Verlauf der beiden Reaktionen keine Folgerungen gezogen. Er erklärt sich ohne weiteres aus unseren weiter unten beschriebenen Versuchen.

Offenbar sind die gemischten Quecksilberdialkyle sehr empfindlich gegen höhere Temperaturen, eine Eigenschaft, die auch durch Einführung aromatischer Gruppen nicht herabgemindert wird. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf ein äquimolekulares Gemenge von Phenyl- und Naphthylbromid in siedendem Xylol erhielten wir nur die Diphenyl- und Dinaphthyl-Verbindungen, offenbar weil die Temperatur noch viel zu hoch war. So kommt nur ein Weg in

Frage, der das Arbeiten bei möglichst niedriger Temperatur gestattet, nämlich die Einwirkung eines Alkylmagnesiumhalogenids auf ein Alkylquecksilberhalogenid mit anderer Alkylgruppe. Wir haben früher gezeigt, daß die von Pfeiffer und Truskier angegebene Darstellung des Quecksilberdiphenyls aus Phenylmagnesiumbromid und Quecksilberchlorid in zwei Phasen verläuft. Zunächst bildet sich in glatter Umsetzung Phenylquecksilberbromid, $C_6H_5.MgBr + HgCl_2 = C_6H_5.HgBr + HgBrCl$. Das zweite Bromatom wird viel schwerer durch Phenyl ersetzt, so daß ein Überschuß der Magnesiumverbindung angewandt werden muß. Dasselbe gilt natürlich, wenn zur Darstellung einer gemischten Verbindung eine andere Gruppe eingeführt werden soll. Bei den Versuchen in dieser Richtung beobachteten wir sehr bald, daß die Affinität der verschiedenen Alkyle zum Quecksilber große Unterschiede aufweist, so daß es möglich ist, eine Alkylgruppe durch die andere zu verdrängen. So entsteht z. B. aus Phenylquecksilberbromid und überschüssigem Benzylmagnesiumbromid als einziges Produkt das Quecksilberdibenzyl. Die verschiedene Affinität der Alkyle zum Quecksilber zeigte nun den Weg, der zur Darstellung der gemischten Quecksilberdialkyle führte. Man mußte von vornherein von einem Alkylquecksilberhalogenid ausgehen, dessen Kohlenwasserstoffrest größere Affinität zum Quecksilber besitzt als der an zweiter Stelle einzuführende, vorausgesetzt natürlich, daß der Einfluß des Massenwirkungsgesetzes nicht den der Affinität überwiegt.

Es gelang in der Tat, auf diesem Wege die gemischten Quecksilberdialkyle darzustellen, wenn jede Temperaturerhöhung peinlichst vermieden wurde. Die Bildung von Quecksilberdibenzyl aus Benzylmagnesiumchlorid und Phenylquecksilberbromid beweist, daß die Benzylgruppe größere Affinität zum Quecksilber besitzt als die Phenylgruppe. Dementsprechend ergibt die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Benzylquecksilberbromid in glatter Weise Benzylquecksilberphenyl. Es zeigte sich ferner, daß die Äthylgruppe eine größere Affinität zum Quecksilber besitzt als die Phenylgruppe, dagegen eine kleinere als die Benzylgruppe. Demgemäß erhielten wir aus Phenylmagnesiumbromid und Äthylquecksilberchlorid das Äthylquecksilberphenyl und aus Äthylmagnesiumbromid und Benzylquecksilberchlorid das Benzylquecksilberäthyl.

Eine Vertauschung der organischen Reste in beiden Metallverbindungen hatte in keinem Falle die Bildung eines gemischten Quecksilberdialkyls zur Folge, vielmehr entstand aus Äthylmagnesiumbromid und Phenylquecksilberbromid nur Quecksilberdiäthyl und aus Benzylmagnesiumbromid und Äthylquecksilberbromid nur Quecksilberdibenzyl.

Die organischen Radikale lassen sich also nach ihrer Neigung, in direkte Bindung mit Quecksilber zu treten, in einer Reihe ordnen. Die Affinität zum Quecksilber steigt vom Phenyl über Äthyl zum Benzyl. Diese Reihenfolge ist lediglich aus der Fähigkeit abgeleitet, sich gegenseitig zu verdrängen. Irgendwelche Schlüsse auf die Beständigkeit der Verbindungen gegen hohe Temperaturen oder andere Reagenzien können aus dem Verhältnis dieser Affinitäten nicht gezogen werden. Dagegen kann man von einer gegenseitigen Verdrängung der organischen Radikale aus ihren Quecksilberverbindungen mit vollem Recht sprechen.

Ein ganz eigentümliches Verhalten zeigen die Radikale *o*-Tolyl und *p*-Tolyl. Es gelingt weder durch Einwirkung von *p*-Tolylmagnesiumbromid auf *o*-Tolylquecksilberbromid, noch von *o*-Tolylmagnesiumbromid auf *p*-Tolylquecksilberbromid das *o*-Tolylquecksilber-*p*-tolyl zu erhalten, vielmehr resultiert stets ein Gemenge von Quecksilber-*o*-ditolyl und Quecksilber-*p*-ditolyl. Dies kann nur so erklärt werden, daß das intermediär in beiden Fällen entstehende *o*-Tolylquecksilber-*p*-tolyl schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort in die stabilen Komponenten auseinanderfällt. Im Gegensatz hierzu ist wieder das Benzylquecksilber-*o*-tolyl ebenso beständig wie die anderen oben erwähnten gemischten Verbindungen.

Die Naphthylgruppe mußte von vornherein ausscheiden, da es, wie an anderer Stelle¹⁾ gezeigt worden ist, unmöglich ist, bei ihrer Gegenwart zu halogenfreien Quecksilberdialkylen zu gelangen. Doch beweist die Bildung von Quecksilberdiäthyl aus Äthylmagnesiumbromid und Naphthylquecksilberbromid, daß das Äthyl größere Affinität zum Quecksilber besitzt als das Naphthyl. Wir haben uns mit diesen Beispielen begnügt, weil das Arbeiten mit den gemischten Quecksilberdialkylen wegen ihrer sehr großen Giftigkeit recht unangenehm ist.

Die gemischten Quecksilberdialkyle haben zwei charakteristische Eigenschaften: sie sind trotz der Anwesenheit aromatischer Gruppen nicht krystallisierbar und zerfallen nach kurzer Zeit unter Bildung der symmetrischen Quecksilberdialkyle. Die erstere dieser Eigentümlichkeiten haben sie mit dem Quecksilberdiäthyl gemein²⁾. Bei der Temperatur der flüssigen Luft erstarren sie zu glasigen amorphen Massen. Da auch die Destillation im Hochvakuum wegen der großen Zersetzlichkeit nicht möglich ist, war es zunächst durchaus zweifelhaft, ob die von uns durch Umfällen aus Alkohol und sorgfältige Befreiung von diesem erhaltenen Öle chemische Individuen darstellen.

¹⁾ G. Grüttner, Dissert. Universität Berlin 1914, S. 49.

²⁾ Löhr, A. 261, 59 [1891].

Beim Fehlen physikalischer Konstanten konnten auch wiederholte scharfstimmende Analysen nicht als Beweis gelten. Die Führung desselben gelang uns durch Heranziehung zweier in der organischen Chemie kaum benutzter Kriterien, nämlich der Krystallisationsgeschwindigkeit und des Krystallisationsvermögens¹⁾. Beide sind Funktionen der Temperatur. Die Krystallisationsgeschwindigkeit ist beim Schmelzpunkt = 0. Sie nimmt dann mit abnehmender Temperatur rasch bis zu einem Maximum zu, bleibt hier über eine längere Strecke konstant, um bei weiter sinkender Temperatur wieder sehr klein zu werden. In diesem letzteren Stadium befindet sich z. B. Glas bei gewöhnlicher Temperatur. Die Krystallisationsgeschwindigkeit des Krystalls in seiner Schmelze kann im Gebiet der Konstanz direkt als charakteristische Funktion der Temperatur angesehen werden. In ähnlicher Weise ist auch die Keimbildung von der Temperatur abhängig, wenn gleich hier oft Hemmungen auftreten.

In diesen beiden Eigenschaften sind nun die von uns dargestellten gemischten Quecksilberdialkyle prinzipiell verschieden von einem äquimolekularen Gemenge der Komponenten. Diese Verschiedenheit tritt am auffälligsten zutage bei Benzylquecksilberphenyl und soll hier eingehender besprochen werden.

Erhitzt man gleiche Moleküle Quecksilberdibenzyl und Quecksilberdiphenyl nach innigstem Verreiben, so beginnt bei ca. 80° das Schmelzen des Eutektikums, und die letzten festen Partikel sind bei 95° völlig verschwunden. Beim langsamen Abkühlen treten bei etwa 70° die ersten Keime auf, und bei dieser Temperatur ist die Krystallisationsgeschwindigkeit bereits so groß, daß die Schmelze in wenigen Sekunden erstarrt. Dieses Verhalten wurde bei zahlreichen Versuchen so übereinstimmend beobachtet, daß es für das Gemisch als charakteristisch gelten muß. Auch eine absichtliche Verunreinigung desselben durch Brombenzol, Benzylchlorid, Diphenyl oder Dibenzyl bringt keine wesentlichen Änderungen hervor. Die Krystallisationsfähigkeit von Quecksilberdiphenyl und Quecksilberdibenzyl ist so ausgezeichnet, daß beide Verbindungen sogar aus Brombenzol und Benzylchlorid umkrystallisiert werden können.

Impft man nun den von uns als Benzylquecksilberphenyl angesehenen Körper mit Krystallen von Quecksilberdibenzyl oder Quecksilberdiphenyl, so tritt nicht nur keine Vergrößerung, sondern sogar völlige Auflösung ein, ein Zeichen, daß das Öl nicht identisch sein kann mit den Schmelzen des Gemisches gleicher Temperatur.

¹⁾ Tammann, Krystallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903, 131 ff.

Da nun aber auch nach mehrwöchigem Aufbewahren sämtliche gemischten Quecksilberdialkyle in die symmetrischen Komponenten zerfallen, was im abgeschlossenen Gefäß natürlich ohne Änderung der analytischen Zusammensetzung vor sich geht, so müssen dann diese entstehenden Gemische vollkommen die Eigenschaften eines aus äquimolekularen Mengen der Komponenten zusammengeschmolzenen Gemisches besitzen, insbesondere, aufs neue geschmolzen, nunmehr sofort krystallisieren. Dies ist nun in der Tat der Fall, so daß wohl kaum ein Zweifel obwalten kann, daß die öligen gemischten Quecksilberdialkyle chemische Individuen darstellen.

Für das Benzylquecksilberphenyl kann auch eine weitere auffällige Eigenschaft als Beweis herangezogen werden. Die Verbindung zersetzt sich nämlich bei mehrtägigem Erwärmen auf 80° unter Quecksilberabscheidung. Die Schmelze enthält sodann im wesentlichen Quecksilberdiphenyl. Ein äquimolekulares Gemisch der Komponenten zersetzt sich dagegen auch bei 100° in mehreren Tagen nicht.

Es fragt sich nun, wie man sich den Mechanismus des Zerfalles vorstellen soll; a priori kann man die Annahme ausschließen, daß intermediär freie Kohlenstoff- oder Quecksilbervalenzen auftreten. Man muß vielmehr die Bildung mehrfacher Moleküle annehmen. Stellt man sich z. B. vor, daß wenigstens teilweise eine Assoziation zu einem Molekül $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \text{Hg} \cdot \text{Hg} \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$ stattgefunden hat, so werden die vier Kohlenwasserstoffreste durch den Gesamtvalenzbetrag der beiden Quecksilberatome gebunden. Augenscheinlich ist nun die stabile Lagerung die, daß zwei Gruppen ihren Platz tauschen, wobei dann eine Spaltung in die symmetrischen Komponenten stattfinden muß. Leider geben, wie schon früher erwähnt¹⁾, die Molekulargewichtsbestimmungen bei organischen Quecksilberverbindungen so regellose Resultate, daß sie zu Beweisen nicht herangezogen werden können.

Experimentelles.

Benzyl-quecksilber-phenyl.

In 32 g Phenylmagnesiumbromid (4 Mol.) in absolutem Äther wurden unter Umschütteln 10.5 g staubfein pulverisiertes, trocknes Benzylquecksilberchlorid portionsweise eingetragen. Unter gelindem Sieden des Äthers erfolgte mühelos Lösung. Nach halbstündigem Stehen — längeres Stehen oder gar Kochen ist unbedingt zu unterlassen, da dadurch das Reaktionsprodukt völlig verändert wird — wurde mit

¹⁾ Hilpert und Grüttner, B. 47, 188 [1914]; J. v. Braun, B. 47, 491 [1914].

1-prozentiger Schwefelsäure zersetzt, der Äther abgetrennt, getrocknet und bei 40° zuletzt im Vakuum verdunstet. Das zurückbleibende, ganz schwach gelbliche Öl wurde zur Entfernung quecksilberfreier Beimengungen im Scheidetrichter zweimal mit dem 5-fachen Volumen kalten, absoluten Alkohols durchgeschüttelt, dann in 200 ccm siedendem absolutem Alkohol unter Umrühren eingegossen, die Lösung sofort filtriert und aus ihr das Öl durch starkes Abkühlen wieder ausgeschieden. Dies wurde noch zweimal wiederholt und endlich das kaum gefärbte Öl im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 35° zur Konstanz gebracht.

Die Verbindung setzte der vollständigen Verbrennung enormen Widerstand entgegen; diese gelang erst bei Anwendung von feuchtem Sauerstoff; bei der Quecksilberbestimmung nach Carius explodierten anfangs sämtliche Rohre in dem Augenblick, wo die Substanz mit der Salpetersäure in Berührung kam. Schließlich wurden die Rohre erst 12 Stunden lang aufrecht stehend auf 100° erhitzt, darauf abgeblasen und dann weitere 12 Stunden in gewöhnlicher Weise auf 200° erhitzt.

0.8110 g Sbst.: 1.2550 g CO₂, 0.2464 g H₂O¹⁾. — 0.8788 g Sbst.: 0.5525 g HgS.

C₁₃H₁₂Hg (368.1). Ber. C 42.32, H 3.26, Hg 54.42.
Gef. » 42.20, » 3.40, » 54.20.

Benzyl-quecksilber-phenyl ist schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, in letzterem in der Wärme leichter; mischbar mit Äther, Petroläther und Benzolhomologen. Quecksilberdibenzyl und Quecksilberdiphenyl lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in erheblichem Maße in ihm auf. Gegen geringe Temperaturerhöhungen ist es sehr empfindlich. Schon bei 80° zerfällt es ziemlich rasch in Quecksilber, Dibenzyl und Quecksilberdiphenyl. Auch bei gewöhnlicher Temperatur tritt langsamer Zerfall in Quecksilberdibenzyl und Quecksilberdiphenyl ein, wodurch das Öl krystallinisch erstarrt. Dies Gemisch kann auf Grund der größeren Löslichkeit des Quecksilberdibenzyls leicht in seine Bestandteile zerlegt werden. Wird die völlig krystallisierte Masse wieder bis zum Schmelzen erhitzt, so erstarrt sie beim Erkalten sofort wieder.

Diese Verbindung gibt wie alle gemischten Quecksilberdialkyle in der Kälte mit neutraler oder schwach saurer Silbernitratlösung sofort einen Niederschlag, der halogenfrei ist und nicht aus metallischem Silber besteht, dieses aber nach kurzem Kochen abscheidet. Diese eigentümliche Erscheinung soll noch weiter untersucht werden.

¹⁾ Vergl. S. Hilpert, B. 46, 951 [1913].

Benzyl-quecksilber-äthyl.

In 25 g Äthylmagnesiumbromid (4 Mol.) in absolutem Äther wurden in beschriebener Weise 15.5 g Benzylquecksilberchlorid eingetragen und das Reaktionsprodukt genau wie oben behandelt. Auf diese Weise wurde das Benzylquecksilberäthyl als völlig farbloses Öl erhalten.

0.7563 g Sbst.: 0.9472 g CO₂, 0.2453 g H₂O, 0.4679 g Hg.

C₉H₁₂Hg (320.1). Ber. C 33.78, H 3.78, Hg 62.50.

Gef. » 34.15, » 3.62, » 61.86.

Löslichkeit und Eigenschaften völlig analog dem Benzylquecksilberphenyl. Nach mehrmonatigem Aufbewahren zerfällt die Verbindung in Quecksilberdiäthyl und Quecksilberdibenzyl, welches auskristallisiert und nach dem Abpressen leicht rein erhalten werden kann. Durch Erwärmen wieder gelöst, kristallisiert es beim Erkalten sofort wieder aus. Das Gemisch der Zerfallsprodukte kann daher auch hier mit dem ursprünglichen Öl nicht identisch sein.

Äthyl-quecksilber-phenyl.

23 g Phenylmagnesiumbromid (4 Mol.) in absolutem Äther + 9.5 g Äthylquecksilberchlorid; aus dem in genau gleicher Weise behandelten Reaktionsprodukt erhält man das Äthylquecksilberphenyl als völlig farbloses Öl.

0.8470 g Sbst.: 0.9780 g CO₂, 0.2498 g H₂O, 0.5526 g Hg.

C₈H₁₀Hg (306.1). Ber. C 31.36, H 3.30, Hg 65.34.

Gef. » 31.49, » 3.31, » 64.94.

Löslichkeit und Eigenschaften völlig analog dem Benzylquecksilberäthyl. Beim Aufbewahren zerfällt die Verbindung in Quecksilberdiäthyl und Quecksilberdiphenyl, welches auskristallisiert und nach dem Abpressen leicht rein erhalten wird. Durch Erwärmen wieder gelöst, kristallisiert es beim Erkalten sofort wieder aus.

Benzyl-quecksilber-*o*-tolyl.

Aus 20 g *o*-Tolylmagnesiumbromid + 9.5 g Benzylquecksilberbromid (25 % der berechneten Menge) in einer Ausbeute von 6 g genau wie oben beschrieben erhalten. Fast farbloses Öl.

0.9432 g Sbst.: 1.5102 g CO₂, 0.320 g H₂O, 0.4924 g Hg.

C₁₄H₁₄Hg (332.1). Ber. C 43.97, H 3.69, Hg 52.34.

Gef. » 43.67, » 3.79, » 52.21.

Absorbiert lebhaft Jod unter Bildung von Benzylquecksilberjodid, das aus Benzol in glänzenden bei 117° schmelzenden Blättchen erhalten wurde.

Löslichkeiten völlig analog dem Benzylphenylquecksilber. Benzylquecksilber-*o*-tolyl löst bei gewöhnlicher Temperatur erhebliche Mengen Dibenzylquecksilber, geringere Mengen Di-*o*-tolylquecksilber. Beim starken Abkühlen krystallisieren diese Substanzen in reinem Zustande wieder aus.

Beim mehrwöchigen Aufbewahren erstarrt das Benzyl-*o*-tolyl-quecksilber langsam unter Zerfall in Dibenzylquecksilber und Di-*o*-tolyl-quecksilber. Wird dieses Gemenge aufs neue geschmolzen, so erstarrt es beim Abkühlen in wenigen Minuten völlig. Beim Erwärmen auf 80° zerfällt die Verbindung in einigen Stunden in Dibenzyl, Quecksilber und Di-*o*-tolyl-quecksilber.

Im Anschluß soll noch die Darstellung einiger Verbindungen beschrieben werden, die wir als Ausgangsmaterial benötigten. Sie sind teils noch nicht bekannt, teils auf umständlichem Wege erhalten. Die Darstellung geschah durchweg nach dem von uns¹⁾ angegebenen Verfahren.

Benzyl-quecksilberchlorid²⁾.

Zu 23.8 g Benzylmagnesiumchlorid in 100 g absolutem Äther wurden 46.7 g (1.1 Mol.) staubfein pulverisiertes, trocknes Quecksilberchlorid in Portionen von etwa 2 g langsam zugegeben. Bei Verwendung von Sublimat ist namentlich am Anfang der Reaktion ununterbrochenes kräftiges Schütteln unerlässlich. Überläßt man den Kolben nur wenige Sekunden sich selbst, so backt die Masse am Boden fest und ist kaum wieder zu entfernen.

Es erwies sich als durchaus unzweckmäßig, die Reaktion durch Erhitzen rascher zu Ende führen zu wollen. Selbst auf einem nur 45° heißem Wasserbade backte in kürzester Zeit alles zu einer steinharten Masse zusammen, die nicht wieder ordentlich zerkleinert werden konnte. Erst nach 24-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur war das Reaktionsprodukt derart umgewandelt, daß es ohne Schwierigkeiten erhitzt werden konnte. Es wurde noch zwei Stunden möglichst lebhaft am Rückflußkühler gekocht, vorsichtig mit Eis und Schwefelsäure zersetzt und der Rückstand genau wie das Phenylquecksilberbromid³⁾ behandelt mit der Einschränkung, daß das zum Auswaschen des überschüssigen Quecksilberchlorids verwendete Wasser nicht über 80° erhitzt wurde, da das noch unreine Reaktionsprodukt sonst leicht schmilzt.

¹⁾ B. 46, 1686 [1913].

²⁾ Pope und Gibson, Soc. 101, 735 [1912]; Paul Wolff, B. 46, 64 [1913].

³⁾ Hilpert und Grüttner, B. 46, 1686 [1913].

Aus gleichen Teilen Xylol und Alkohol krystallisierten weiße, glänzende Blättchen. Ausbeute an reinem Produkt: 43 g = 84 % der Theorie. Schmp. 104° (unkorr.).

0.8452 g Sbst.: 0.5988 g HgS. — 0.5543 g Sbst.: 0.2285 g AgCl.

C_7H_7HgCl (326.5). Ber. Hg 61.26, Cl 10.87.

Gef. » 61.07, » 10.20.

10 g Alkohol von 99.8 % lösten bei 25° 0.1453 g.

o-Tolyl-quecksilbersalze.

Bromid. 28 g *o*-Tolylmagnesiumbromid in 100 g absolutem Äther + 58 g (1.1 Mol.) Quecksilberbromid. Eine Stunde geschüttelt, zwei Stunden gekocht, über Nacht stehen gelassen. Ausbeute an reinem Produkt 42 g = 78 % der Theorie. Schmp. 168° (unkorr.).

0.6602 g Sbst.: 0.4087 g HgS. — 0.5032 g Sbst.: 0.2515 g AgBr.

C_7H_7HgBr (371). Ber. Hg 53.98, Br 21.51.

Gef. » 53.36, » 21.75.

Haarfeine Nadelchen aus Xylol oder Alkohol. Sehr leicht löslich in Pyridin und Anilin. Daraus durch Petroläther fällbar. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzolhomologen, Chloroform, Aceton. Leicht löslich in Benzolhomologen in der Wärme. Nicht lichtempfindlich.

Jodid. Aus dem Bromid in Alkohol beim zweistündigen Kochen mit einem geringen Überschuß von Jodkalium in Alkohol. Harte, glänzende Körner und kurze Prismen aus heißem Alkohol. Schmp. 176—177.5° (unkorr.). Ausbeute quantitativ.

0.4243 g Sbst.: 0.2344 g HgS. — 0.3400 g Sbst.: 0.1920 g HgJ.

C_7H_7HgJ (417.9). Ber. Hg 47.85, J 30.37.

Gef. » 47.60, » 30.52.

Löslichkeiten analog dem Bromid.

Sulfid. Aus der Lösung des Jodids in Pyridin-Äther bei -10° durch Schwefelwasserstoff erhalten als weißes, bald gelbstichig werdendes Pulver. In trockenem Zustande mehrere Tage haltbar, in feuchtem Zustande bald zersetzt unter Schwarzfärbung und Abscheidung von Quecksilbersulfid. Wenig löslich in Pyridin, sonst unlöslich. Erleidet beim Erhitzen völlige Zersetzung.

0.6940 g Sbst.: 0.6448 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{14}Hg_2S$ (614.2). Ber. S 5.22. Gef. S 5.22.

p-Tolyl-quecksilbersalze¹⁾.

Bromid. Aus 28 g *p*-Tolylmagnesiumbromid + 58 g (1.1 Mol.) Quecksilberbromid in genau derselben Weise wie die *ortho*-Verbindung erhalten. Ausbeute an reinem Produkt: 44 g.

¹⁾ Nach gleicher Methode dargestellt von Pope und Gibson. C. 1912, II, 429.

Feine Nadeln aus Benzol. Schmp. 234—235° (unkorr.) bei raschem Erhitzen. Pope und Gibson geben den Schmp. 228° an. Es verdient erwähnt zu werden, daß auch in anderen Fällen die von Pope und Gibson angegebenen Schmelzpunkte um etwa 6—7° niedriger sind, als die anderer Autoren¹⁾.

Jodid. Aus dem Bromid in Alkohol beim zweistündigen Kochen mit einem geringen Überschuß von Jodkalium in Alkohol. Harte, glänzende Krystalle aus heißem Alkohol.

Schmp. 217° (unkorr.). Ausbeute fast quantitativ.

0.2224 g Sbst.: 0.1226 g HgS. — 0.3845 g Sbst.: 0.2158 g AgJ.

C₇H₇HgJ (417.9). Ber. Hg 47.85, J 30.37.

Gef. » 47.84, » 30.33.

108. Géza Zemplén und Eduard Desiderius László: Einige neue Derivate der Glucose und der Cellobiose.

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der technischen Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 1. Mai 1915.)

Von den Verbindungen der Glucose mit Fettsäuren sind die beiden isomeren Pentaacetylverbindungen längst bekannt, dagegen sind die Derivate der Glucose mit den höheren Fettsäuren wenig untersucht. — Durch Einwirkung konzentrierter Fettsäuren auf Glucose erhielt Berthelot schlecht charakterisierte, amorphe Substanzen. So beschrieb er eine Dibutyryl-glucose und eine Distearyl-glucose²⁾. Die verfeinerte Methodik der Darstellung von Acyl- bzw. Arylderivaten der Zucker, die z. B. Emil Fischer anwandte und ihn auf die Synthese der Körper der Tanninreihe führte, ist geeignet, die Verbindungen der Glucose mit den höheren Fettsäuren ebenfalls darzustellen. Wir nahmen diese Arbeit in Angriff, weil in der Natur ähnliche Körper an stickstoffhaltige Basen gebunden vorkommen. So sind z. B. die Cerebroside ähnliche Derivate der Galaktose. Allerdings sind die Derivate der Galaktose mit höheren Fettsäuren schwer in kristallisierter Form zu gewinnen, deshalb untersuchten wir zunächst die Verbindungen der Glucose mit Isovaleriansäure, Laurinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure, um die Eigenschaften derartiger Verbindungen kennen zu lernen. Die Glucose nimmt in Gegenwart von Pyridin in Chloroform unter guter Kühlung aus den Chloriden der entsprechenden Säuren fünf Acylgruppen auf und es

¹⁾ z. B. der des Dibenzylquecksilbers.

²⁾ Berthelot, A. ch. [3] 60, 103.