

159. Erich Krause: Die Atomrefraktion und Atomdispersion des Quecksilbers im Quecksilberdimethyl und Quecksilberdiäthyl.

[Aus d. Anorg.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 24. März 1926.)

Zur Ergänzung der voranstehenden Untersuchung über die Atomrefraktion des Zinks in seinen Alkylverbindungen sollen die Konstanten des Quecksilberdimethyls und Quecksilberdiäthyls nebst den daraus für das Quecksilber sich errechnenden Atomrefraktionen mitgeteilt werden, die an besonders sorgfältig gereinigten, frischen Präparaten neu bestimmt wurden.

Quecksilberdimethyl: Sdp.₇₆₁ = 92° (unkorr.). — $d_4^{19.2}$ (Vak.) = 3.0836. — $n_{H\alpha}^{16.8}$ = 1.54212. — $n_D^{16.8}$ = 1.54735. — $n_{H\beta}^{16.8}$ = 1.56052. — $n_{H\gamma}^{16.8}$ = 1.57177. — Hieraus berechnet sich $MR_{H\alpha}$ = 23.528, MR_D = 23.717; $M\Delta_{\gamma-\alpha}$ = 1.058, $M\Delta_{\beta-\alpha}$ = 0.659.

Nach Abzug der Äquivalente für Kohlenstoff und Wasserstoff erhält man die folgenden Werte für die Atomrefraktion und Atomdispersion des Quecksilbers im Quecksilberdimethyl:

$AR_{H\alpha}$ = 12.148, AR_D = 12.282; $A\Delta_{\gamma-\alpha}$ = 0.773, $A\Delta_{\beta-\alpha}$ = 0.472. — Quecksilberdiäthyl: Sdp.₁₆ = 57° (unkorr.). — d_4^{20} (Vak.) = 2.4660. — $n_{H\alpha}^{16.9}$ = 1.54285. — $n_D^{16.9}$ = 1.54765. — $n_{H\beta}^{16.9}$ = 1.55990. — $n_{H\gamma}^{16.9}$ = 1.57048. — $MR_{H\alpha}$ = 33.018, MR_D = 33.262; $M\Delta_{\gamma-\alpha}$ = 1.386, $M\Delta_{\beta-\alpha}$ = 0.857. — $AR_{H\alpha}$ = 12.442, AR_D = 12.591; $A\Delta_{\gamma-\alpha}$ = 0.873, $A\Delta_{\beta-\alpha}$ = 0.530.

Wie man sieht, sind die aus der Äthylverbindung erhaltenen Atomrefraktionen und Atomdispersionen merklich höher als die aus der Methylverbindung abgeleiteten. Es besteht also auch beim Quecksilber die Gesetzmäßigkeit, daß die Atomrefraktion und Atomdispersion eines Elementes in einer metallorganischen Verbindung mit wachsendem Molekulargewicht der Alkylgruppen ansteigt.

Auch quantitativ herrscht zwischen den einzelnen Elementen näherungsweise Übereinstimmung, wenn man allgemein die Steigerung der Atomrefraktion betrachtet, die dadurch entsteht, daß eine Methylgruppe durch eine Äthylgruppe ersetzt wird. Die folgenden Beispiele machen dies deutlich:

Verbindung	$AR_{H\alpha}$	Differenz	Exaltation für 1 CH_3 :1 C_2H_5
{ $(CH_3)_2Hg$	12.148	0.294 : 2 = 0.15	
{ $(C_2H_5)_2Hg$	12.442		
{ $(CH_3)_2Cd^1)$	12.40	0.38 : 2 = 0.19	
{ $(C_2H_5)_2Cd$	12.78		
{ $(C_6H_5)_3Sn.CH_3^2)$. .	14.53	0.16 : 1 = 0.16	
{ $(C_6H_5)_3Sn.C_2H_5$. .	14.69		
{ $(CH_3)_4Pb^3)$	17.07	0.75 : 4 = 0.19	
{ $(C_2H_5)_4Pb$	17.82		

Die Darstellung des Quecksilberdimethyls und -diäthyls erfolgte nicht in der üblichen Weise aus Alkyljodiden und Natrium-Amalgam, sondern

¹⁾ E. Krause, B. 50, 1816 [1917].

²⁾ E. Krause und M. Schmitz, B. 52, 2157 [1919].

³⁾ G. Grüttner und E. Krause, A. 415, 338 [1918].

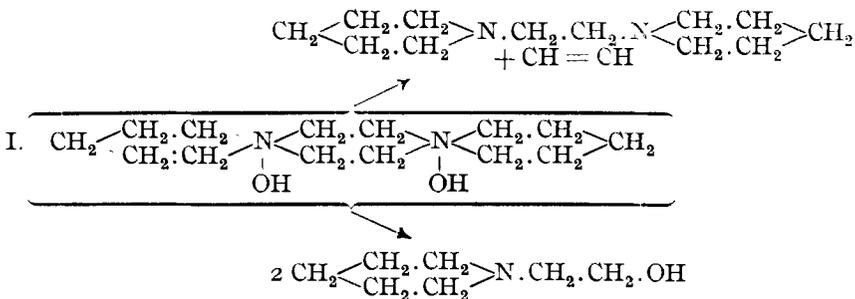
analog der Pfeifferschen Darstellungsmethode für Quecksilberdiphenyl⁴⁾ mittels der Grignardschen Reaktion aus Quecksilberbromid und Alkylmagnesiumbromid, und zwar bereits vor 7 Jahren. Die Präparate wurden nach der Benutzung in Einschmelzflaschen aus weißem Glase, die unter Eiskühlung zugeschmolzen wurden, in zerstreutem Licht aufbewahrt und als Demonstrationobjekte benutzt. Das Quecksilberdiäthyl schied sehr bald graues, metallisches Quecksilber ab, das sich zu einem Tropfen vereinte, der im Laufe der Jahre immer größer wurde. Als eine der Flaschen kürzlich geöffnet wurde, entwichen unter Druck Gase. Ganz anders verhielt sich die Methylverbindung, die keine Spur Quecksilber abschied. Von zwei nebeneinander aufbewahrten Kahlbaumschen Präparaten, die mindestens ebenso alt waren, enthielt ebenfalls die Äthylverbindung Quecksilber, die Methylverbindung nicht. Die höhermolekularen Quecksilberdialkyle sind noch unbeständiger. Die Ausnahmestellung des Quecksilberdimethyls ist besonders deshalb interessant, weil auch das Cadmiumdimethyl ganz wesentlich haltbarer ist als alle anderen Cadmiumalkyle. Die Unbeständigkeit der höhermolekularen Quecksilberdialkyle ist in neuerer Zeit auch von Marvel⁵⁾ beobachtet worden, der ebenfalls die Pfeiffersche Reaktion für die Darstellung seiner Präparate benutzte.

160. Julius v. Braun, Otto Goll und Friedrich Zobel: Die relative Festigkeit cyclischer Basen, X.: Der Piperazin-Ring¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 29. März 1926.)

Vor rund 20 Jahren stellten Knorr, Hörlein und Roth²⁾ fest, daß beim Zerfall des tricyclischen Produktes I Dipiperidino-äthan, *N*- β -Oxyäthyl-piperidin und Acetylen gebildet werden, d. h. daß von der Spaltung nicht die Piperidin-Ringe, sondern der mit ihnen verbundene Piperazin-Ring betroffen wird. Auch die kürzlich³⁾ von uns durch-



geführte Einwirkung von Ammoniak auf das Bromid II erlaubte, ein durch Spaltung des Piperazin-Ringes zustande kommendes Produkt, das *N*- β -Aminoäthyl-piperidin, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, zu fassen; von dem

⁴⁾ B. **37**, 1126 [1904].

⁵⁾ C. S. Marvel und Gould, Am. **44**, 153; C. **1922**, III 486; C. S. Marvel und H. O. Calvery, Am. **45**, 820; C. **1923**, III 20.

¹⁾ IX. Abhandlung: B. **56**, 1570 [1923].

²⁾ B. **38**, 3136 [1905]. ³⁾ A. **445**, 247 [1925].