

**121. G. A. Rasuwajew und M. M. Koton: Über Abscheidung metallischen Quecksilbers aus dessen organischen Derivaten.**

[Aus d. Chem. Institut d. Akademie d. Wissenschaften d. U. d. S. S. R.]

(Eingegangen am 19. August 1931.)

Erwärmt man metallorganische Verbindungen unter Wasserstoffdruck, so findet eine Abscheidung des Metalls statt, unter Entstehen eines entsprechenden Kohlenwasserstoffs<sup>1)</sup>. Die vorliegende Arbeit bringt nun die Beschreibung dieser Reaktion bei Quecksilber-Derivaten und befaßt sich eingehender mit dem Chemismus des Verfahrens. Hinsichtlich der Art der Hg-Abscheidung unterscheiden sich sowohl die  $R \cdot HgCl$  ( $R = C_6H_5 \cdot CH_3, C_6H_4$ -) Verbindungen, als auch die  $HgCl_2$ -Verbindungen scharf von den rein organischen Derivaten  $R_2Hg$ . Bei jenen setzt die Abscheidung einer geringen Hg-Menge in einer Kohlenwasserstoff-Lösung erst bei einer  $300^0$  überschreitenden Temperatur ein (s. Tab. I, Vers. 1–5; Tab. II, Vers. 5–8; Tab. III, Vers. 1–3). Die Abscheidung von Hg aus  $HgCl_2$  vollzieht sich möglicherweise auf Kosten der organischen Hg-Verbindungen, welche beim Erwärmen der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit  $HgCl_2$  entstehen<sup>2)</sup>. Der Ersatz des Kohlenwasserstoff-Lösungsmittels durch Alkohol und des  $HgCl_2$  durch Wasser fördert die Hg-Abscheidung außerordentlich, die nun im Laufe von 24 Stdn. bei etwa  $200^0$  fast quantitativ verläuft (s. Tab. I, Vers. 6–9; Tab. II, Vers. 1–4; Tab. III, Vers. 4–6). Für den Verlauf der Reaktion erweist sich die Gegenwart von Wasserstoff notwendig, da sonst das Hg sich beim Erwärmen nicht absetzt (s. Tab. I, Vers. 10; Tab. II, Vers. 9). Gegebenenfalls erfolgt die Abscheidung von Hg aus den Hg-Ionen unter der Einwirkung von Wasserstoff. Andersartig gestaltet sich die Reaktion mit  $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2Hg$  und mit  $(C_6H_5)_2Hg$ . Erstere Verbindung erleidet nur die pyrogenetische Zersetzung:  $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2Hg \rightarrow Hg + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Die Menge des abgeschiedenen Hg ändert sich verhältnismäßig wenig bei einer und derselben Temperatur, wenn die Reaktion sich in einer Benzol- oder Alkohol-Lösung unter oder ohne Druck abspielt (Tab. IV). Der sich hierbei ergebende prozentuale Unterschied im abgeschiedenen Hg ist hauptsächlich auf die etwas abweichenden Reaktions-Verhältnisse zurückzuführen. Auf die Labilität des Dibenzylquecksilbers beim Erwärmen ohne Lösungsmittel<sup>3)</sup> bzw. in Essigsäure wurde schon in der Literatur hingewiesen.

Das Diphenylquecksilber erweist sich dagegen als verhältnismäßig beständig. Seine Zersetzung tritt erst nach langem Erwärmen, bis auf etwa  $300^0$ , ein (Tab. V, Vers. 8–10). Falls man aber die  $(C_6H_5)_2Hg$ -Lösung in Benzol unter  $H_2$ -Druck erwärmt, hatten sich nach Verlauf von 24 Stdn. 90 % Hg bereits bei  $275^0$  abgeschieden (Tab. V, Vers. 6–7). Bei erheblich tieferer Temperatur vollzieht sich die Reaktion allerdings langsamer (Tab. V, Vers. 1–5). Hieraus leuchtet die Notwendigkeit einer  $H_2$ -Mitwirkung bei der Reaktion ein. Die unter genauer festgelegten Verhältnissen ausgeführten Versuche bei  $175^0$  und  $200^0$  (Tab. VII und VIII) weisen auf eine Reaktion erster Ordnung hin. Unter Verwendung von Ligroin als Lösungsmittel wurde das Entstehen von Benzol im Laufe dieser Reaktion nachgewiesen (Tab. V,

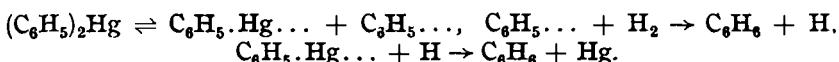
<sup>1)</sup> Ipatiew, Rasuwajew, Bogdanow, B. **63**, 335 [1930]; Ipatiew u. Rasuwajew, B. **63**, 1110 [1930]. <sup>2)</sup> Dimroth, B. **32**, 758 [1899].

<sup>3)</sup> Wolff, B. **46**, 64 [1913]; Pope, Gibson, Journ. chem. Soc. London **101**, 736 [1912].

<sup>4)</sup> Dreher, Otto, A. **154**, 97 [1870].

Vers. 15). Benzol ist in den Produkten thermischer Zersetzung des  $(C_6H_5)_2Hg$  schon vor längerer Zeit nachgewiesen worden<sup>4)</sup>, ferner Diphenyl, Kohlenstoff und Quecksilber. Wie ersichtlich, unterscheidet sich die Zersetzung von  $(C_6H_5)_2Hg$  beim Erwärmen von der schon erwähnten Zersetzung des  $(C_6H_5\cdot CH_2)_2Hg$ . Beim Reagieren mit  $H_2$  vollzog sich die Zersetzung des  $(C_6H_5)_2Hg$  glatt unter Entstehung von Benzol und Quecksilber. Diphenyl wurde auch dann nie nachgewiesen, wenn kein Lösungsmittel angewendet wurde, und dadurch unterscheidet sich die erwähnte Reaktion von der des Dibenzylquecksilbers.

Hinsichtlich des Reaktions-Mechanismus dürfte folgendes anzunehmen sein: Die Aufsprengung der Phenyl-Quecksilber-Bindung durch molekularen Wasserstoff erscheint bei einer so niedrigen Temperatur zweifelhaft; eher wäre eine Auflockerung dieser Bindung zu vermuten, infolge welcher eine teilweise Dissoziation stattfindet unter Entstehen freier Radikale; letztere reagieren mit  $H_2$ , z. B., nach dem Schema:



Dieses Schema ermöglicht eine übersichtliche Deutung der Übergänge des Phenyls beim Erwärmen von Diphenylquecksilber zu einem anderen Metall, wie z. B. Al, Bi, Cd<sup>5)</sup>; bei den beiden letzteren Metallen geht die Reaktion nicht bis zu Ende, und es ergibt sich ein Gemisch aus Phenyl-Derivaten des Hg, des Bi oder des Cd:



Auf Grund von Untersuchungen organischer Mg-Verbindungen, bei welchen die Wahrscheinlichkeit einer Dissoziation unter Entstehung freier Radikale ebenfalls vorausgesetzt wird, gelangt auch Gilman<sup>6)</sup> zu einem analogen Schema<sup>7)</sup>. Ein solches ist auch durch die von Paneth<sup>8)</sup> ausgeführten Untersuchungen über die aliphatischen metallorganischen Derivate gelegentlich zur Zeit der Auffindung der Methyl- und Äthyl-Radikale bestätigt worden. Vom Standpunkt der Bildung freier Äthyl-Radikale aus betrachtet auch Taylor die Zersetzung von Diäthylquecksilber beim Erwärmen in Wasserstoff<sup>9)</sup>.

Auf Grund vielfacher Untersuchungen darf nunmehr heute als festgestellt betrachtet werden, daß das Zustreben der Radikale zu einem Sättigungszustand sich nicht in einer Polymerisation äußert, sondern auf anderem Wege. Deswegen ist zu erwarten, daß das Erwärmen von  $(C_6H_5)_2Hg$  von Reaktionen begleitet wird, die sich im Sinne einer Sättigung der dabei entstandenen freien Phenyl-Radikale abspielen. Beim Erwärmen einer alkohol.  $(C_6H_5)_2Hg$ -Lösung entstehen die theoretischen Mengen Benzol und Hg; die Reaktion verläuft also unter Anlagerung von Wasserstoff, der sich hierbei vom Alkohol abspaltet. Allgemein vollzieht sich stets die Zersetzung in Benzol und Hg beim Erwärmen mit solchen Substanzen, welche ihren Wasserstoff leicht abspalten. Solche Reaktionen wurden in folgenden Fällen beobachtet:

<sup>5)</sup> Hilpert, Grüttrer, B. 46, 1675 [1913].

<sup>6)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50, 184 [1931].

<sup>7)</sup> Gilman u. Gomberg, mehrere Arbeiten, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 5017 [1930].

<sup>8)</sup> B. 62, 1335 [1929], 64, 2702 [1931].

<sup>9)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 52, 1111 [1930].

beim Erwärmen in einer Benzol-Lösung mit Hydrochinon, welches unter Abspaltung von Wasserstoff in Chinon übergeht, ferner beim Erwärmen des  $C_6H_5)_2Hg$  in Propyl- und Isopropylalkohol-Lösung, wobei Aldehyd bzw. Aceton entstehen; analog gestaltet sich die Reaktion in einer Ligroin-Lösung mit Benzylalkohol oder Benzhydrol, die Benzaldehyd und Benzophenon liefern; das Erwärmen mit Diphenylamin und Anilin in einer Benzol-Lösung führte ebenfalls zu analogen Ergebnissen.

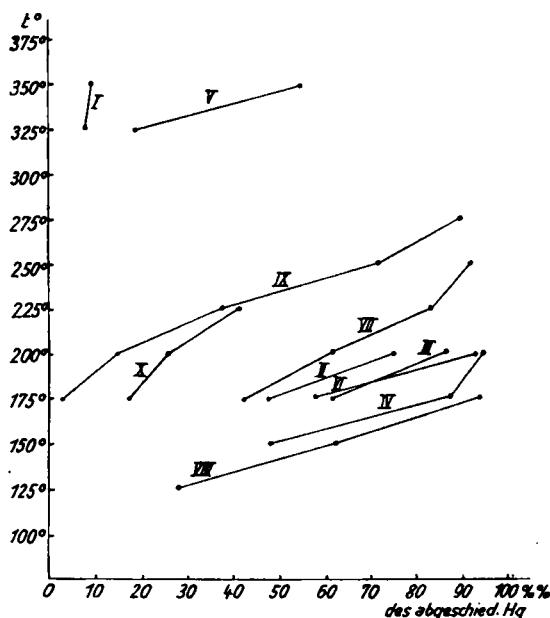


Fig. I.

I.	$\text{HgCl}_2$	50 Atm.	$\text{H}_2$ in	Benzol
II.	"	"	"	Alkohol
III.	"	"	"	Wasser
IV.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$	"	"	Alkohol
V.	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{HgCl}$	"	"	Benzol
VI.	"	"	"	Alkohol
VII.	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2\text{Hg}$	"	"	Benzol
VIII.	"	"	"	Alkohol
IX.	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$	"	"	Benzol
X.	"	"	"	Alkohol

Komplizierter gestaltet sich die Reaktion mit Phenol, das im Laufe der Reaktion verschmiert. Erwärmt man  $(C_6H_5)_2Hg$  mit Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Hexan oder Methyl-cyclohexan, so bleibt die Hg-Abscheidung entweder aus, oder sie vollzieht sich nur in geringem Maße; jedoch bewirkt das Erwärmen in Tetralin eine erhebliche Abscheidung von Hg, was auf das Vorhandensein beweglicherer Wasserstoffatome im Tetralin zurückzuführen ist.

Die Reaktion des  $(C_6H_5)_2Hg$  mit Äthyl-, Isopropyl- oder Benzylalkohol bei  $150^\circ$ ,  $175^\circ$  und  $200^\circ$  wurde eingehend untersucht; das Quantum des dabei

entstandenen Benzols entspricht dem des abgeschiedenen Hg. Nach beendiger Einwirkung sind die Alkohole unter H<sub>2</sub>-Abspaltung in Acetaldehyd, Aceton oder Benzaldehyd übergegangen im Sinne des Schemas: (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Hg  $\rightleftharpoons$  2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>... + Hg, CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.OH + 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>...  $\rightarrow$  2 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + CH<sub>3</sub>.CHO. Tatsächlich gestaltet sich jedoch die Reaktion komplizierter. Die Geschwindigkeit der Hg-Abscheidung mit Äthyl- und Benzylalkohol bei 200° weist auf eine Reaktion erster Ordnung hin. Der Gang der Kurven bei 175° und 150°

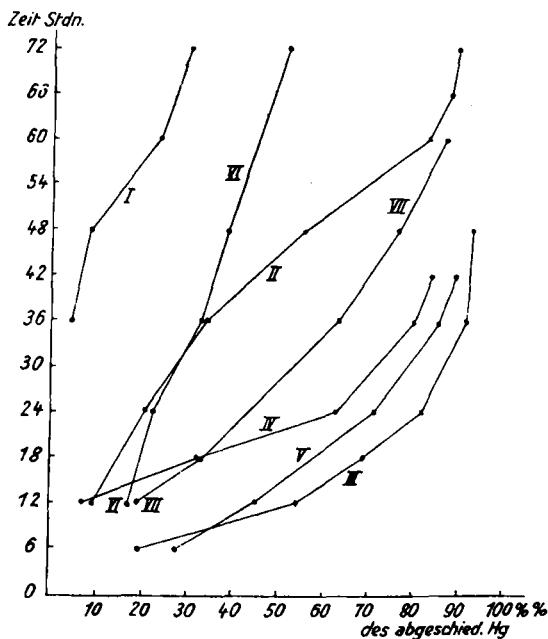


Fig. 2.

I. —	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Hg in	Alkohol	bei 150°
II. —	" " "	"	175°
III. —	" " "	"	200°
IV. —	" " "	Benzol	175° 50 Atm., H <sub>2</sub> "
V. —	" " "	"	200° " " "
VI. —	" " "	Isopropylalkohol	200° "
VII. —	" " "	Benzylalkohol	200°

spricht dafür, daß wir es hierbei mit mehreren, sich gleichzeitig abspielenden Reaktionen zu tun haben (Tab. VI, IX, X, XI, XII): Die Ergebnisse einiger Versuche weisen auf die Unabhängigkeit der Reaktions-Geschwindigkeit von der Konzentration des (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Hg hin (Tab. IX, Vers. 3 und 12, 5, 6 und 13); eine Hg-Zugabe vor Beginn der Versuche blieb erfolglos (Tab. IX, Vers. 3 und 15, Tab. X, Vers. 2, 3 und 9); dagegen wird die Reaktions-Geschwindigkeit durch Aldehyd- oder Aceton-Zugabe recht erheblich beschleunigt (Tab. IX, Vers. 3 und 14, 16, 20, Tab. XI, Vers. 5). Das Aldehyd ist an der Reaktion beteiligt, seine Menge vermindert sich, und es wird Säure im Reaktions-Gemisch nachweisbar. Benzaldehyd reagiert im Gegensatz zu Acetaldehyd kaum mit (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Hg (Tab. XII, Vers. 6). Zugabe von Benzol oder

Methyl-cyclohexan übt die entgegengesetzte Wirkung aus, da sie die Hg-Abscheidung verzögert (Tab. IX, Vers. 3 und 18, Tab. IX, Vers. 18 und 19).

### Beschreibung der Versuche.

Die Versuche wurden bei Temperaturen über 200° in einem Luft-Thermostaten und bei Temperaturen unter 200° in einem Viscosin-Thermostaten ausgeführt; bei H<sub>2</sub>-Druck wurde ein Ipatiewscher Autoklav verwendet. Die Lösung wurde in ein Glas-Röhrchen gebracht, dessen Länge 50 mm und dessen Durchmesser 20 mm betrug. Zur Vermeidung eines unerwünscht großen Verbrauchs an Lösungsmittel wurden 10 ccm desselben zwischen das Röhrchen und die Wände des Autoklaven eingegossen. Zur Bestimmung des abgeschiedenen Hg diente ein goldenes, in dem Röhrchen befindliches Plättchen, auf welchem sich das Hg ansammelte. Falls etwas Hg am Boden des Röhrchens haften geblieben war, wurde es in HNO<sub>3</sub> gelöst und nach Rose als HgCl bestimmt. Die ohne H<sub>2</sub>-Druck ausgeführten Versuche verliefen in zugeschmolzenen gläsernen Röhrchen, die unmittelbar in Viscosin tauchten.

Tabelle 1.

Nr. d. Vers.	Subst. in g	Lösungs- mittel in ccm	Temp. °	Zeit in Std. n.	Druck in Atm.	abge- scheid. Hg	%	Anmerkungen
1	0.543	50 Benzol	200	24	50	0.0000	0.0	Im Rest das an der Reaktion unbeteiligte HgCl <sub>2</sub> u. Benzol
2	0.543	50 ..	275	24	50	0.0000	0.0	
3	0.543	50 ..	300	24	50	0.0000	0.0	
4	0.543	50 ..	325	24	50	0.0328	8.1	
5	0.543	50 ..	350	24	50	0.0390	9.7	
6	0.543	50 Alkohol	175	24	50	0.1906	47.5	
7	0.543	50 Alkohol	200	24	50	0.3022	75.3	
8	0.543	50 Wasser	175	24	50	0.2450	61.1	
9	0.543	50 ..	200	24	50	0.3444	85.9	
10	0.543	10 Alkohol	300	24	0.0	0.0000	0.0	in zugeschmolz. Röhren

### Quecksilber-Abscheidungen aus C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·HgCl unter Verwendung von Hg-Druck.

Tabelle 2.

Nr. d. Vers.	Subst. in g	Lösungs- mittel in ccm	Temp. °	Zeit in Std. n.	Druck in Atm.	abge- scheid. Hg	%	Anmerkungen
1	0.6262	50 Alkohol	150	24	50	0.1939	48.3	
2	0.6262	50 ..	175	24	50	0.3521	87.7	
3	0.6262	0 ..	200	24	50	0.3742	92.3	
4	1.0000	25 ..	200	24	50	0.6536	95.5	
5	0.6262	50 Benzol	175	24	50	0.0000	0.0	Im zugeschmolzen. Röhrchen wurde unverändertes C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> . HgCl (Schmp. 250°) abgeschieden.
6	0.6262	50 ..	200	24	50	0.0000	0.0	
7	0.6262	50 ..	250	24	50	0.0000	0.0	
8	0.6262	50 ..	300	24	50	0.0000	0.0	
9	1.0000	10 Alkohol	200	24	55	0.0000	0.0	

## Quecksilber-Abscheidung aus Quecksilberchlorid unter Verwendung von Hg-Druck.

Den in Hochdruck-Apparaten, insbesondere in Luft-Thermostaten ausgeführten Versuchen mangelte es an der erwünschten Genauigkeit; denn das Anwärmen der Apparatur nimmt geraume Zeit in Anspruch, und die an der äußeren Wandung des Apparats gemessene Temperatur ist etwas niedriger, als die innerhalb des Thermostaten. Aus diesem Grunde sind die unter den erwähnten Verhältnissen ermittelten Daten etwas kleiner als die tatsächlich richtigen.

Quecksilber-Abscheidung aus  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{HgCl}$  unter Verwendung von Hg-Druck.

Tabelle 3.

Nr. d. Vers.	Subst. in g	Lösungs-mittel in ccm	Temp. °	Zeit in Std.	Druck in Atm.	abge-schied. Hg	%	Anmerkungen
1	0.6542	50 Benzol	300	24	50	0.0000	0.0	
2	0.6542	50 ..	325	24	50	0.0752	18.7	
3	0.6542	50 ..	350	24	50	0.2917	54.7	
4	0.6542	50 Alkohol	175	24	50	0.2326	58.0	
5	0.6542	50 ..	200	24	50	0.3782	94.2	
6	1.5000	50 ..	170	12	0.0	Spuren		im zugeschmolz. Röhrchen.
7	2.0000	20 ..	200	48	0.0	..		

## Quecksilber-Abscheidung aus Dibenzylquecksilber.

Tabelle 4.

Nr. d. Vers.	Subst. in g	Lösungs-mittel in ccm	Temp. °	Zeit in Std.	Druck in Atm.	Abge-schied. Hg	%	Abge-schied. Dibenzyl	%	Anmer-kungen
1	0.7652	50 Benzol	125	24	50	0.0000	0.0			
2	0.7652	50 Benzol	150	24	50	0.0000	0.0			
3	0.7652	50 ..	175	24	50	0.1686	2.0			
4	0.7652	50 ..	200	24	50	0.2374	61.6			
5	0.7652	50 ..	225	24	50	0.3358	81.7			
6	0.7652	50 ..	250	24	50	0.3704	92.3			
7	0.7652	50 Alkohol	125	24	50	0.1124	28.0			
8	0.7652	50 ..	150	24	50	0.2520	62.8			
9	0.7652	50 ..	175	24	50	0.3778	93.9			
10	1.0000	10 ..	100	36	00	0.1368	26.0			
11	1.0000	10 Benzol	100	36	00	0.0138	2.6			
12	1.0000	10 Alkohol	100	48	00	0.1961	37.4			
13	1.0000	10 Benzol	100	48	00	0.0261	5.0			
14	0.7652	10 Alkohol	150	24	00	0.3076	76.6			
15	0.7652	10 Benzol	150	24	50	0.3114	77.6	0.3	82.0	
16	0.7652	50 Alkohol	150	24	50	0.3821	95.3	0.35	96.1	
17	0.7652	50 ..	150	24	00	0.3354	83.6	0.32	87.9	
18	1.5000	15 ..	175	24	00	0.6863	87.5			
19	1.5000	15 Benzol	175	24	00	0.7787	99.0			

Das Lösungsmittel wurde nach beendigter Einwirkung abgetrieben; im Destillat wurde kein Toluol, sondern Aldehyd nachgewiesen. Nach Vertreiben des Lösungsmittels wurde aus dem Rückstand Dibenzyl mit Äther extrahiert und zwecks Reinigung umdestilliert: Sdp. 284°, Schmp. 80° (theoret. 82°).

### Quecksilber-Abscheidung aus Diphenylquecksilber unter Verwendung von Hg-Druck.

Tabelle 5.

Nr. d. Vers.	Subst. in g	Lösungs- mittel in ccm	Temp. °	Zeit in Stdn.	Druck in Atm.	Abge- schied. Hg	%	Anmerkungen
1	0.708	50 Benzol	175	24	50	0.0100	2.5	
2	0.7080	50 ..	200	24	50	0.0580	14.5	
3	0.7080	50 ..	225	24	50	0.1501	37.5	
4	0.7080	50 ..	225	24	50	0.1512	37.8	
5	0.7080	50 ..	250	24	50	0.2883	71.9	
6	0.7080	50 ..	275	24	50	0.3594	89.8	
7	0.7080	50 ..	275	24	50	0.3524	88.1	
8	0.7080	50 ..	250	24	00	0.0000	0.0	} nach beendigt. Vers. 0.67 g (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Hg, Schmp. 124°
9	0.7080	50 ..	275	24	00	0.0000	0.0	
10	2.0000	10 ..	300	36	00	0.1048	9.2	
11	0.7080	50 Alkohol	175	24	50	0.0686	17.1	
12	0.7080	50 ..	200	24	50	0.1030	25.7	im Rückstand (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Hg
13	0.7080	50 ..	225	24	50	0.1640	40.9	
14	1.0000	25 ..	225	24	50	0.1698	30.0	
15	2.0000	50 Liggr.	250	48	50	0.4484	39.7	

Bei Vers. 15 wurde das übergetriebene Ligroin nitriert; dabei schied sich Nitrobenzol ab.

### Quecksilber-Abscheidung aus Diphenylquecksilber bei 150°.

Tabelle 6.

Nr. d. Vers.	Subst. in g	Lösungs- mittel in ccm	Temp. °	Zeit in Stdn.	Druck in Atm.	Abge- schied. Hg	%	Anmerkungen
1	0.7080	50 Benzol	150	24	50	0.0964	24.1	
1	1.0000	10 Alkohol	150	12	00	0.0000	0.0	
2	1.0000	10 ..	150	24	00	Spuren		Bei den Versuchen mit Alkohol wurde stets ein Aldehyd nachge- wiesen. Der Rück- stand, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Hg, wur- de umkristallisiert; Schmp. 124°.
3	1.0000	10 ..	150	36	00	0.0244	4.3	
4	1.0000	10 ..	150	48	00	0.0491	8.7	
5	1.0000	0 ..	150	60	00	0.1371	24.24	
6	1.0000	10 ..	150	72	00	0.1699	30.04	
7	1.0000	10 Alkohol mit 1.15 % CH <sub>3</sub> .CHO	150	24	00	0.5234	92.52	

## Quecksilber-Abscheidung aus Diphenylquecksilber unter Verwendung von Wasserstoff-Druck (im Viscosin-Thermostaten).

Tabelle 7 bei 175°.

Nr. d. Vers.	Zeit in Stdn.	Abgeschied. Hg	%
1	12	0.0274	6.8
2	18	0.1293	32.2
3	24	0.2535	63.2
4	36	0.3221	80.4
5	42	0.3367	84.0

Tabelle 8 bei 200°.

Nr. d. Vers.	Zeit in Stdn.	Abgeschied. Hg	%
1	6	0.1110	27.7
2	12	0.1833	45.7
3	24	0.2861	71.5
4	36	0.3430	85.5
5	42	0.3554	88.8

## Quecksilber-Abscheidung aus Diphenylquecksilber beim Erwärmen mit Alkohol bis auf 175°.

Tabelle 9.

Nr. d. Vers.	Subst. in g	Lösungsmittel in ccm	Zeit in Stdн.	abgeschied. Hg	%
1	1.00	10 Alkohol	12	0.0562	9.90
2	1.00	10 ..	12	0.0464	8.20
3	1.00	10 ..	24	0.1790	20.85
4	1.00	10 ..	36	0.1978	34.96
5	1.00	10 ..	36	0.1903	33.64
6	1.00	10 ..	48	0.3091	54.60
7	1.00	10 ..	48	0.3295	58.25
8	1.00	10 ..	60	0.4765	84.20
9	1.00	10 ..	60	0.4678	82.60
10	1.00	10 ..	66	0.4982	88.00
11	1.00	10 ..	72	0.5108	90.29
12	0.500	10 ..	24	0.0686	24.24
13	0.500	10 ..	36	0.0950	33.40
14	1.00	10 Alkohol mit 1% Formalin	24	0.2744	47.40
15	1.00	10 Alk., 1.23 g Quecksilber	24	0.1184	20.90
16	1.00	10 Alk., 1.65 % Acetaldehyd	24	0.5225	92.37
17	1.00	8 Alk., 1.58 % Ald., 2 Benzol	24	0.5121	90.52
18	1.00	8 Alkohol, 2 Benzol	24	0.0467	5.21
19	1.00	8 Alk., 2 Methyl-cyclohexan	24	0.0501	8.86
20	1.00	10 Alk., 1.04 % Acetaldehyd	24	0.5240	92.62

## Quecksilber-Abscheidung aus Diphenylquecksilber in alkohol. Lösung bei 200°.

Tabelle 10.

Nr. d. Vers.	Subst. in g	Lösungsmittel in ccm	Zeit in Stdн.	abgeschied. Hg	%	An- merkungen
1	1.00	10 Alkohol	6	0.1121	19.8	
2	1.00	10 ..	12	0.3354	59.5	
3	1.00	10 ..	12	0.2861	50.6	Benzol gef. 0.22, ber. 0.245
4	1.00	10 ..	18	0.3913	69.2	
5	1.00	10 ..	24	0.4775	84.4	
6	1.00	10 ..	24	0.4505	79.6	
7	1.00	10 ..	36	0.5186	91.6	
8	1.00	10 ..	48	0.5280	93.3	
9	1.00	10 Alkohol u. 1.34 g Hg	12	0.3058	54.0	

Nach beendigter Einwirkung wurde das Lösungsmittel vertrieben und dann mit Wasser verdünnt; es schied sich dabei Benzol ab; z. B. bei Vers. 10 gef. 0.4 ccm = 81%, bei Vers. 11 = 0.45 ccm = 91%. Bei Vers. 10 wurde der Aldehyd durch Titrieren mit  $n/10$ -HgSO<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> bestimmt; gef. 0.0026 Mol. = 73%. Nach beendigter Einwirkung wurde Säure nachgewiesen; bei Vers. 17 wurden beim Titrieren 4.5 ccm  $n/10$ -Lauge, bei Vers. 20 12.6 ccm  $n/10$ -Lauge verbraucht.

Quecksilber-Abscheidung aus (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Hg bei Einwirkung von Benzylalkohol.

Tabelle 11.

Nr. d. Vers.	Sbst. in g	Lösungsmittel in ccm	Zeit in Stdn.	abgeshd. Hg	%	An- merkungen
1	1.00	1 Benzylalkohol + 9 Ligroin	12	0.1084	19.16	Im Viscosin - Thermostaten ausgeführt; es hatte sich durchwegs Benzaldehyd ausgeschieden (Phenyl-hydrazon, Schmp. 55°).
2	1.00	"	18	0.1897	33.58	
3	1.00	"	24	0.2549	43.48	
4	1.00	"	36	0.3580	63.29	
5	1.00	"	48	0.4277	75.60	
6	1.00	1 Benzaldehyd + 9 Ligroin	48	0.0888	15.60	
7	1.00	1 Benzylalkohol + 9 Ligroin	60	0.4795	86.36	
8	1.00	"	72	0.5249	92.79	

Quecksilber-Abscheidung aus (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Hg in Isopropylalkohol bei 200°.

Tabelle 12.

Nr. d. Vers.	Sbst. in g	Lösungsmittel in ccm	Zeit in Stdn.	abgeshd. Hg	%	An- merkungen
1	1.00	10 Isopropylalkohol	12	0.0966	17.08	Es wurde durchwegs Aceton nach Pelotti nachgewiesen; bei langem Erwärmen trat Aceton - Polymerisation ein.
2	1.00	"	24	0.1258	22.23	
3	1.00	"	36	0.1883	33.28	
4	1.00	"	48	0.2180	38.54	
5	1.00	8 Isopropylalkohol + 2 Aceton	48	0.4851	85.76	
6	1.00	10 Isopropylalkohol	72	0.2914	51.52	
7	1.00	"	48	0.0825	12.39	
8	1.00	"	24	0	0	

Quecksilber-Abscheidung aus (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Hg unter Einwirkung von verschiedenen Reagenzien.

I. Propylalkohol: 2 g (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Hg wurden in 10 ccm Propylalkohol 18 Stdn. auf 300° erwärmt. Nach beendigter Einwirkung hatten sich 0.7 g Benzol, 0.69 g Hg = 62.5% abgeschieden. In der Lösung wurde ein Aldehyd nachgewiesen.

II. Benzhydrol: 2.0 g (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Hg wurden 18 Stdn. mit 10 ccm Hexan und 2.0 g Benzhydrol auf 300° erwärmt. Nach beendigter Einwirkung hatten sich 0.34 g = 31% Hg abgeschieden; es wurden Benzol und Benzophenon, letzteres als Oxim (Schmp. 136°, theoret. 140°), nachgewiesen.

III. Hydrochinon: 2.0 g  $(C_6H_5)_2Hg$  wurden mit 50 ccm Benzol und 0.6 g Hydrochinon 24 Stdn. auf  $250^{\circ}$  erwärmt. Nach beendigter Einwirkung hatte sich Hg unter Chinon-Bildung abgeschieden.

IV. Diphenylamin: 1.0 g  $(C_6H_5)_2Hg$  wurde 24 Stdn. mit 2 g Diphenylamin in 10 ccm Benzol in einem Viscosin-Thermostaten auf  $150^{\circ}$  erwärmt. Hierbei hatten sich 0.0061 g = 1.08 % Hg abgeschieden; dieselbe Reaktion hatte bei  $200^{\circ}$  eine Hg-Abscheidung von 0.0693 g = 12.27 % zur Folge.

V. Anilin: 1.0 g  $(C_6H_5)_2Hg$  wurde 48 Stdn. mit 8 ccm Benzol und 2 ccm Anilin in einem Viscosin-Thermostaten auf  $200^{\circ}$  erwärmt; dabei hatten sich 0.0697 g Hg = 12.32 % abgeschieden.

VI. Phenol: 2.0 g  $(C_6H_5)_2Hg$  wurden 18 Stdn. mit 10 g Phenol auf  $250^{\circ}$  erwärmt. Nach beendigter Einwirkung wurde Benzol in Betrage von 0.7 g erhalten, unter Abscheidung von Hg und Bildung eines amorphen, schwarzbraunen, schmierigen Stoffes.

VII. Tetralin: 1.0 g  $(C_6H_5)_2Hg$  wurde mit 10 ccm Tetralin in einem Viscosin-Thermostaten 24 Stdn. auf  $200^{\circ}$  erwärmt; dabei hatten sich 0.0919 g = 16.25 % Hg abgeschieden. Als dieselbe Reaktion bei  $300^{\circ}$  in einem Luft-Thermostaten ausgeführt wurde, hatte sie eine Hg-Abscheidung im Betrage von 0.5062 g = 98.48 % zur Folge.

VIII. Hexan: 2.0 g  $(C_6H_5)_2Hg$  wurden 36 Stdn. mit 10 ccm Hexan auf  $300^{\circ}$  erwärmt. Hierbei hatte sich Hg im Betrage von 0.0852 g = 7.5 % abgeschieden.

IX. Methyl-cyclohexan: 2.0 g  $(C_6H_5)_2Hg$  wurden mit 10 ccm Methyl-cyclohexan 18 Stdn. auf  $300^{\circ}$  erwärmt. Die Abscheidung von Hg blieb aus.

## 122. Profulla Chandra Mitter und Harogopal Biswas: Über die Synthese des Munjistins.

[Aus d. Organic Chemistry Laboratory, University College of Science, Calcutta.]  
(Eingegangen am 18. Januar 1932.)

Da alle Versuche, Munjistin durch direkte Oxydation von Rubiadin darzustellen, erfolglos geblieben waren<sup>1)</sup>, wandten wir uns den indirekten Oxydations-Methoden zu. Ullmann und Schmidt<sup>2)</sup> haben gefunden, daß durch Oxydation von 1-Oxy-3-methyl-4-chlor-anthrachinon (I) mit salpetriger Säure in Gegenwart von Borsäure und Schwefelsäure Chinarin-2-carbonsäure (II) erhalten wird. Wir stellten deshalb 2-Oxy-3-methyl-4-chlor-anthrachinon (III) her in der Hoffnung, daß es bei ähnlicher Behandlung Munjistin (IV) liefern würde. 2-Chlor-6-methoxy-toluol<sup>3)</sup> wird mit Phthalsäure-anhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid kondensiert und die entstandene Benzoyl-benzoësäure mit Schwefelsäure behandelt, wobei 2-Methoxy-3-methyl-4-chlor-anthrachinon entsteht, durch dessen Entmethylierung 2-Oxy-3-methyl-4-chlor-anthrachinon erhalten wird. Bei der Oxydation mit salpetriger Säure in Gegenwart von Borsäure und Schwefelsäure lieferte letzteres sehr geringe Mengen eines bei  $231^{\circ}$  schmelzenden Produktes. Trotzdem der Schmp. durch

<sup>1)</sup> Journ. Indian chem. Soc. 5, 631 [1928], 7, 839 [1930].

<sup>2)</sup> B. 52, 2108 [1919]. <sup>3)</sup> Ullmann u. Panchaud, A. 350, 108 [1906].