

# 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  $R \cdot HgCl$  ( $R = C_6H_5$ ,  $CH_3 \cdot C_6H_4$ -) 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° 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° 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 ein- 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°, 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° 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° und 200° (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].

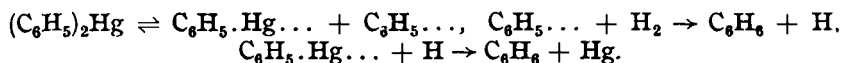
<sup>2</sup>) Dimroth, B. **32**, 758 [1899].

<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  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$  schon vor längerer Zeit nachgewiesen worden<sup>4)</sup>, ferner Diphenyl, Kohlenstoff und Quecksilber. Wie ersichtlich, unterscheidet sich die Zersetzung von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$  beim Erwärmen von der schon erwähnten Zersetzung des  $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2)_2\text{Hg}$ . Beim Reagieren mit  $\text{H}_2$  vollzog sich die Zersetzung des  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$  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 Aufspaltung 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  $\text{H}_2$ , 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  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$  von Reaktionen begleitet wird, die sich im Sinne einer Sättigung der dabei entstandenen freien Phenyl-Radikale abspielen. Beim Erwärmen einer alkohol.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$ -Lösung entstehen die theoretischen Mengen Benzol und Hg; die Reaktion verläuft also unter Anlagerung von Wasserstoff, der sich hierbei vom Alkohol abgespalten. 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, Grütterer, 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.

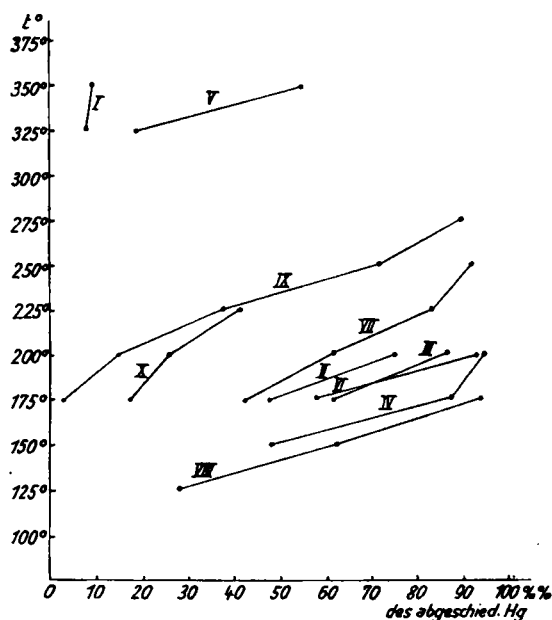


Fig. 1.

|       |   |                                  |
|-------|---|----------------------------------|
| I.    | HgCl <sub>2</sub>   | 50 Atm. H <sub>2</sub> in Benzol |
| II.   | "   | " " " " Alkohol                  |
| III.  | "   | " " " " Wasser                   |
| IV.   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .HgCl                               | " " " " Alkohol                  |
| V.    | CH <sub>3</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .HgCl              | " " " " Benzol                   |
| VI.   | "   | " " " " Alkohol                  |
| VII.  | (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Hg | " " " " Benzol                   |
| VIII. | "   | " " " " Alkohol                  |
| IX.   | (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> 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°, 175° und 200° wurde eingehend untersucht; das Quantum des dabei

entstandenen Benzols entspricht dem des abgeschiedenen Hg. Nach beendeter Einwirkung sind die Alkohole unter  $H_2$ -Abspaltung in Acetaldehyd, Aceton oder Benzaldehyd übergegangen im Sinne des Schemas:  $(C_6H_5)_2Hg \rightleftharpoons 2 C_6H_5... + Hg$ ,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH + 2 C_6H_5... \rightarrow 2 C_6H_5 + CH_3 \cdot CHO$ . Tatsächlich gestaltet sich jedoch die Reaktion komplizierter. Die Geschwindigkeit der Hg-Abscheidung mit Äthyl- und Benzylalkohol bei  $200^\circ$  weist auf eine Reaktion erster Ordnung hin. Der Gang der Kurven bei  $175^\circ$  und  $150^\circ$

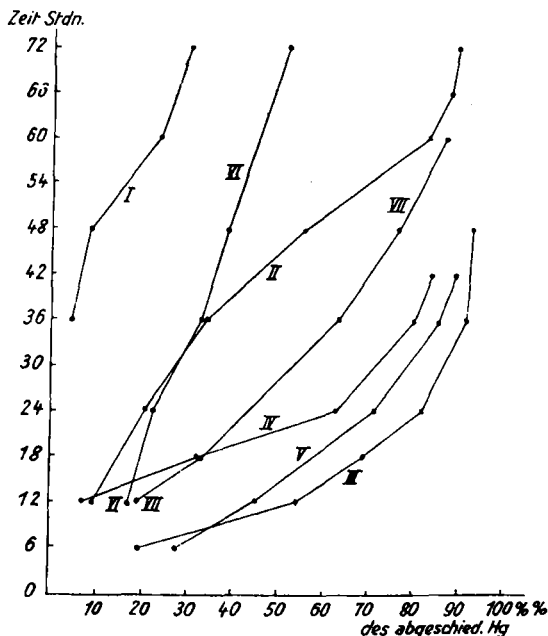


Fig. 2.

|        |                   |                  |                                 |
|--------|-------------------|------------------|---------------------------------|
| I. —   | $(C_6H_5)_2Hg$ in | Alkohol          | bei $150^\circ$                 |
| II. —  | „ „ „             | „                | „ $175^\circ$                   |
| III. — | „ „ „             | „                | „ $200^\circ$                   |
| IV. —  | „ „ „             | Benzol           | „ $175^\circ$ 50 Atm. „ $H_2$ “ |
| V. —   | „ „ „             | „                | „ $200^\circ$ „ „ „             |
| VI. —  | „ „ „             | Isopropylalkohol | „ $200^\circ$                   |
| VII. — | „ „ „             | Benzylalkohol    | „ $200^\circ$                   |

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  $(C_6H_5)_2Hg$  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  $(C_6H_5)_2Hg$  (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.<br>Vers. | Subst.<br>in g | Lösungs-<br>mittel<br>in ccm | Temp.<br>° | Zeit<br>in<br>Stdn. | Druck<br>in<br>Atm. | abge-<br>schied.<br>Hg | %    | Anmerkungen  |
|----------------|----------------|------------------------------|------------|---------------------|---------------------|------------------------|------|--|
| 1              | 0.543          | 50 Benzol                    | 200        | 24                  | 50                  | 0.0000                 | 0.0  | Im Rest das an der<br>Reaktion unbeteiligte<br>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 | in zugeschmolz. Röhren   |
| 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  |  |

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

Tabelle 2.

| Nr.d.<br>Vers. | Subst.<br>in g | Lösungs-<br>mittel<br>in ccm | Temp.<br>° | Zeit<br>in<br>Stdn. | Druck<br>in<br>Atm. | abge-<br>schied.<br>Hg | %    | Anmerkungen   |
|----------------|----------------|------------------------------|------------|---------------------|---------------------|------------------------|------|---|
| 1              | 0.6262         | 50 Alkohol                   | 150        | 24                  | 50                  | 0.1939                 | 48.3 | Im zugeschmolzen.<br>Röhrchen wurde un-<br>verändertes C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> .<br>HgCl (Schmp. 250°)<br>abgeschieden. |
| 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  |   |
| 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  $p\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{HgCl}$  unter Verwendung von Hg-Druck.

Tabelle 3.

| Nr. d. Vers. | Subst. in g | Lösungs-<br>mittel<br>in ccm | Temp.<br>° | Zeit<br>in<br>Std. | Druck<br>in<br>Atm. | abge-<br>schied.<br>Hg | %    | Anmerkungen                    |
|--------------|-------------|------------------------------|------------|--------------------|---------------------|------------------------|------|--------------------------------|
| 1            | 0.6542      | 50 Benzol                    | 300        | 24                 | 50                  | 0.0000                 | 0.0  | } im Luft-Thermostaten         |
| 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 | } im zugeschmolz.<br>Röhrchen. |
| 6            | 1.5000      | 50 „                         | 170        | 12                 | 0.0                 | Spuren                 |      |                                |
| 7            | 2.0000      | 20 „                         | 200        | 48                 | 0.0                 | „                      |      |                                |

## Quecksilber-Abscheidung aus Dibenzylquecksilber.

Tabelle 4.

| Nr. d. Vers. | Subst. in g | Lösungs-<br>mittel<br>in ccm | Temp.<br>° | Zeit<br>in<br>Std. | Druck<br>in<br>Atm. | Abge-<br>schied.<br>Hg | %    | Abge-<br>schied.<br>Dibenzyl | %    | Anmer-<br>kungen                       |
|--------------|-------------|------------------------------|------------|--------------------|---------------------|------------------------|------|------------------------------|------|--|
| 1            | 0.7652      | 50 Benzol                    | 125        | 24                 | 50                  | 0.0000                 | 0.0  |                              |      | } im<br>Luft-<br>Thermo-<br>staten     |
| 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 |                              |      | } im<br>Wasser-<br>bade                |
| 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  |                              |      | } im<br>Viscosin-<br>Thermo-<br>staten |
| 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 beendiger 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.<br>Vers. | Subst.<br>in g | Lösungs-<br>mittel<br>in ccm | Temp.<br>° | Zeit<br>in<br>Std. | Druck<br>in<br>Atm. | Abge-<br>schied.<br>Hg | %    | Anmerkungen   |
|----------------|----------------|------------------------------|------------|--------------------|---------------------|------------------------|------|---|
| 1              | 0.708          | 50 Benzol                    | 175        | 24                 | 50                  | 0.0100                 | 2.5  | nach beendigt. Vers.<br>0.67 g (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Hg,<br>Schmp. 124°<br><br>im Rückstand<br>(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Hg |
| 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  |   |
| 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 |   |
| 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 Ligr.                     | 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.<br>Vers. | Subst.<br>in g | Lösungs-<br>mittel<br>in ccm                     | Temp.<br>° | Zeit<br>in<br>Std. | Druck<br>in<br>Atm. | Abge-<br>schied.<br>Hg | %     | Anmerkungen   |
|----------------|----------------|--|------------|--------------------|---------------------|------------------------|-------|---|
| 1              | 0.7080         | 50 Benzol  | 150        | 24                 | 50                  | 0.0964                 | 24.1  | Bei den Versuchen mit<br>Alkohol wurde stets<br>ein Aldehyd nachge-<br>wiesen. Der Rück-<br>stand, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Hg, wur-<br>de umkrystallisiert;<br>Schmp. 124°. |
| 1              | 1.0000         | 10 Alkohol                                       | 150        | 12                 | 00                  | 0.0000                 | 0.0   |   |
| 2              | 1.0000         | 10 „   | 150        | 24                 | 00                  | Spuren                 |       |   |
| 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<br>mit 1.15 %<br>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.<br>Vers. | Zeit in<br>Stdn. | Abgeschied.<br>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.<br>Vers. | Zeit in<br>Stdn. | Ageschied.<br>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.<br>Vers. | Subst.<br>in g | Lösungsmittel<br>in ccm       | Zeit<br>in Stdn. | abgeschied.<br>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.<br>Vers. | Subst.<br>in g | Lösungsmittel<br>in ccm | Zeit in<br>Stdn. | abgeschd.<br>Hg | %    | An-<br>merkungen                |
|-----------------|----------------|-------------------------|------------------|-----------------|------|---------------------------------|
| 1               | 1.00           | 10 Alkohol              | 6                | 0.1121          | 19.8 | Benzol gef. 0.22,<br>ber. 0.245 |
| 2               | 1.00           | 10 ..                   | 12               | 0.3354          | 59.5 |                                 |
| 3               | 1.00           | 10 ..                   | 12               | 0.2861          | 50.6 |                                 |
| 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. | Subst. in g | Lösungsmittel in ccm        | Zeit in Stdn. | abgeschd. Hg | %     | Anmerkungen  |
|--------------|-------------|-----------------------------|---------------|--------------|-------|--|
| 1            | 1.00        | 1 Benzylalkohol + 9 Ligroin | 12            | 0.1084       | 19.16 | Im Viscosin - Thermostaten ausgeführt; es hatte sich durchwegs Benzaldehyd ausgeschieden (Phenylhydrazon, 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. | Subst. in g | Lösungsmittel in ccm          | Zeit in Stdn. | abgeschd. Hg | %     | Anmerkungen  |
|--------------|-------------|-------------------------------|---------------|--------------|-------|--|
| 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 | Die Versuche wurden bei 175° in ein. Viscosin - Thermostat. ausgeführt.                                    |
| 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 Chinizarin-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-benzoesäure 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].