




Tafel 3.

	$\text{---NH}_2$ $\text{---CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ $\cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \text{HCl}$	Prozent- gehalt	Injek- tions- schmerz	Anästhesiedauer in Min.				
				1	5	10	15	20
II		2	nein	+	+	+	+	+
		0.2	nein	+	+	+	+	+
VII		2	nein	+	+	+	+	+
		0.2	nein	+	+	+	+	+
VI		2	ja	+	---	---	---	---
		0.2	ja	---	---	---	---	---

Im Gegensatz zu den Äthylestern zeigte bei den Diäthylaminoäthylesterhydrochloriden das Furanderivat einen sehr starken Wirkungsabfall. Dieser geht anscheinend nicht parallel mit einer entsprechenden Giftigkeitsverminderung, da bei intraperitonealer Injektion von 0.5 ccm Lösung 200 und 100 mg nach 10 Min., 50 mg nach 90 Min. noch den Tod einer 20 g schweren Maus bewirkten, während für Novocain<sup>47)</sup> 11—22 mg als subcutane, letale Dosis angegeben werden.

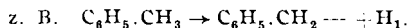
Alle Quaddeln verhielten sich reizlos und gingen gleichzeitig zurück.

Hrn. Prof. Dr. F. Eichholtz sei für die Prüfung der Substanzen am Verfasser herzlich gedankt.

## 65. Franz Hein und H. J. Mesée: Radikalbildung bei der thermischen Spaltung von Benzol und Toluol und ihr Nachweis mit Metaldämpfen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]  
(Eingegangen am 27. Oktober 1942.)

Die bekannte Tatsache, daß beim Erhitzen von Benzol Diphenyl, von Toluol Dibenzyl entsteht, wenn geeignete Reaktionsbedingungen eingehalten werden, hatte schon länger zu der Auffassung geführt, daß die betreffenden Kohlenwasserstoffe bei höherer Temperatur primär unter Wasserstoffabspaltung in die entsprechenden Radikale übergehen,



Der Zusammentritt dieser Radikale führt dann in einleuchtender Weise zur Bildung der genannten Dialkyle.

Sehr gestützt wurden diese Vorstellungen, als es gelungen war, das vorübergehende Auftreten derartiger Radikale durch thermische Zersetzung von Metallorganoverbindungen unmittelbar nachzuweisen. Das ging sehr glatt bei den einfachsten aliphatischen Radikalen wie  $\text{CH}_3 \cdot$  und  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot$ , versagte aber beim  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot$ - und höheren Radikalen. Auch bei der Pyrolyse rein organischer Stoffe konnten  $\text{CH}_3 \cdot$ - bzw.  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot$ -Radikale als Zwischenprodukte erkannt werden, womit eine weitere Stütze für die obige Auffassung gegeben war. Der direkte Nachweis von Benzyl- bzw. Phenyl-Radikalen als Pyrolyseprodukte von

<sup>47)</sup> Siehe Fußn. 4d), S. 262.

Toluol bzw. Benzol war aber noch nicht geführt und bildete daher den Gegenstand der nachstehenden Versuche.

Von der Überlegung ausgehend, daß die aromatischen Radikale noch kurzlebiger<sup>1)</sup> als die aliphatischen sein werden, wurde zum Abfangen derselben in Gestalt metallorganischer Verbindungen das Metall in Dampfform zur Reaktion gebracht. Dadurch, daß das Metall hierbei einatomig vorliegt, also aus dem Atomverband des festen Materials herausgelöst ist, muß die Wahrscheinlichkeit der Verbindungsbildung steigen. Sorgt man außerdem dafür, daß der Metaldampf den ganzen Reaktionsraum erfüllt, was bei passenden Strömungsverhältnissen durch Rückdiffusion erreicht wird, so kann man die durch Pyrolyse gebildeten Radikale praktisch an der Entstehungsstelle abfangen<sup>2)</sup>. Als Metall wurde in erster Linie Quecksilber benutzt.

### I) Versuche mit Benzol.

Es wurden jeweils bestimmte Mengen Benzol mit ungefähr gleicher Geschwindigkeit durch die Zersetzungszone hindurchgesogen.

Zunächst konnte man nach Öffnen der Apparatur einen deutlichen Diphenyl-Geruch wahrnehmen. Auf dem Quecksilber, das zur Erzeugung des Metaldampfes diente, hatte sich eine gelbliche Masse abgesetzt, die aus höheren Kondensationsprodukten des Phenyl-Radikals zu bestehen schien. In den Kühlfallen zeigte sich unmittelbar nach Entfernung der mit flüssiger Luft gefüllten Weinhold-Gefäße ein gelblich-braunes Produkt, manchmal mit einem ins Rötliche gehenden Ton, das in dem unzersetzt übergegangenen, gefrorenen Benzol fein verteilt eingebettet war. Bei allmählich ansteigender Temperatur änderte sich während des Schmelzens des Benzols plötzlich die Farbe nach Grau bis Schwarz, und als alles geschmolzen war, blieb an der Glaswandung ein dünner Spiegel, am Boden des Gefäßes ein Niederschlag von metallischem Quecksilber<sup>3)</sup> zurück.

Diese Erscheinungen deuten auf die intermediäre Bildung einer Quecksilberverbindung  $R_2Hg_2$  hin, die sich dann bei Zimmertemperatur nach dem Schema  $R_2Hg_2 \rightarrow R_2Hg + Hg$  unter Metallabscheidung zersetzt. Die Beobachtung steht nicht im Gegensatz zu bekannten Tatsachen. In der aliphatischen Reihe gelang es schon vor vielen Jahren, durch Reduktion gemischter Organoquecksilbersalze  $RHgX$  derartige Verbindungen  $R_2Hg_2$  abzuscheiden, die von dunkler Farbe waren und sich bald in  $R_2Hg$  und freies Hg zersetzten<sup>4)</sup>. F. O. Rice<sup>5)</sup> konnte bei seinen Versuchen Organoquecksilberverbindungen beobachten — über deren Aussehen er allerdings nichts aussagt —, die sich ebenfalls als nicht temperaturbeständig erwiesen. Er schreibt diesen Verbindungen, z. B. im Falle des Methans als Ausgangssubstanz, die Formel  $(CH_3 \cdot Hg)_2$  zu.

Es galt nun, die entstandene, vollkommen farblose und klare Benzollösung auf das Vorhandensein von metallorganischen Verbindungen zu

<sup>1)</sup> F. Paneth u. W. Lautsch, B. **64**, 2702 [1931]; Naturwiss. **18**, 307 [1930].

<sup>2)</sup> Das Auftreten der entsprechenden Metallspiegel an den gekühlten Stellen jenseits der Reaktionsstrecke indiziert das Zutreffen der günstigsten Bedingungen.

<sup>3)</sup> In konz. Salpetersäure gelöst geben beide die Reaktionen des Quecksilbers.

<sup>4)</sup> Hinweis auf diese Reaktionen s. F. O. Rice u. Evering, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 2105 [1934].

<sup>5)</sup> F. O. Rice u. Evering, Fußn. 4.

untersuchen. Das gelang mit überschüssiger benzolischer Jod-Lösung, wobei das primär organisch gebundene Quecksilber völlig in  $\text{HgJ}_2$  übergeführt wurde. Dieses blieb zwar wegen seiner geringen Menge in Benzol gelöst, ergab aber auf Zusatz alkoholischer Ammoniumsulfidlösung durch normale Umsetzung Quecksilbersulfid, das hierbei auch gelegentlich als Zinnober auftrat.

Durch Titration des Jodverbrauches war es außerdem möglich, die jeweilige Menge gebildeter Organoquecksilberverbindung zu erfassen und so auch den Einfluß der Versuchsbedingungen auf die Ausbeute zu bestimmen.

Als Variable derartiger thermischer Vorgänge gelten Druck, Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit. Einer Erhöhung der Temperatur kommt eine Vergrößerung der Energie des Systems gleich. Daraus folgt, daß dann die Moleküle unter geeigneten Bedingungen an der Stelle der schwächsten Bindung zersprengt werden können. Dabei ist aber auch die Verweilzeit in der Spaltungszone von großer Wichtigkeit.

Die Radikale der aliphatischen Kohlenwasserstoffe besitzen bei mittlerer Temperatur eine Lebensdauer von  $10^{-4}$  bis  $10^{-2}$  sek<sup>6)</sup>, bei hohen Temperaturen bis zu  $10^{-1}$  sek, während dem Phenyl-Radikal wie gesagt eine weit geringere Lebensdauer zugeschrieben wird. In dieser Zeit muß das Radikal also zum Reaktionspartner, dem Metall, gelangen. Ein nicht unwesentlicher Teil geht inzwischen durch Rekombination, die meist an der Gefäßwand erfolgt, verloren. Die Ausbeute müßte deshalb mit steigender Strömungsgeschwindigkeit größer werden. Andererseits ist zu bedenken, daß es leicht möglich ist, daß die Moleküle — infolge ihrer geringen Verweilzeit — gar nicht erst in die für eine Radikal-Spaltung energetisch und geometrisch günstige Lage<sup>7)</sup> kommen und so unzersetzt die Heizzone passieren. Dieser Effekt scheint hier vorzuherrschen, denn nur bei sinkender Durchgangsgeschwindigkeit war in dem untersuchten Temperaturbereich eine gewisse Zunahme der Ausbeute festzustellen. Stets war aber der Einfluß der Temperatur<sup>8)</sup> auf die titrimetrisch erfaßbare Menge der Endprodukte entschieden größer.

Die Reaktion läßt sich noch durch einen weiteren Faktor beeinflussen — nämlich durch Fremdgaszusatz. Bei unseren Versuchen haben wir mit besonders gereinigtem Stickstoff gearbeitet. Fremdgaszusatz bedingt einmal, wenn die Strömungsgeschwindigkeit konstant bleibt, eine Verringerung der Zahl der Grundgas-Moleküle — im vorliegenden Falle des Benzols — und damit eine Verkleinerung des betr. Partialdruckes bzw. der Radikalkonzentration. Die Möglichkeit einer gegenseitigen Desaktivierung wird kleiner. Man kann sich die Radikale in Polstern von Fremdgasmolekülen eingebettet vorstellen.

Weiterhin ist zu bedenken, daß ein Radikal — energetisch betrachtet — eine hochaktive Atomgruppe darstellt. Eine Verbindungsbildung, ganz gleich, ob mit einem einzelnen Atom oder einer ganzen Atomgruppe, kommt

<sup>6)</sup> Die Lebensdauer ist eine Funktion der Temperatur. F. O. Rice, Evering u. Johnston, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 3529 [1932]; F. Paneth u. W. Lautsch, l. c.; Glazebrook u. Pearson, Journ. chem. Soc. London **1936**, 1777, **1937**, 352 usw.

<sup>7)</sup> F. Patat, Ztschr. Elektrochem. **42**, 265 [1936].

<sup>8)</sup> Auf Temperaturkonstanz des Metaldampfes muß ebenfalls Wert gelegt werden. Höhere Temperatur begünstigt natürlich die Dissoziation der zunächst gebildeten Metallorganoverbindungen.

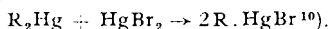
durch Zusammenstöße zustande, wobei die Beträge der inneren Energie addiert werden. Kann diese Energie nicht zur Aktivierung eines weiteren Atoms oder Moleküls verwendet oder gar an ein reaktionsträges Molekül — wie z. B. gerade Stickstoff — abgegeben werden, so ist es möglich, daß die eben gebildete Verbindung alsbald wieder auseinanderfliegt. Wie die Versuche zeigten, kann man tatsächlich von einer in diesem Sinne deutlich wahrnehmbaren Reaktionsbegünstigung durch das Fremddgas sprechen.

Wie bei allen Gasreaktionen, so sind auch bei der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen Katalysatoren von Bedeutung. Platin hielten wir wegen seiner dehydrierenden Wirkung für besonders geeignet, da es den in der Spaltzone entstehenden Wasserstoff alsbald aus dem stationären Gleichgewicht entfernen konnte<sup>9)</sup>. Dies schien in der Tat so zu sein, denn beim Einlegen einer Platinspirale in die Spaltzone wurde die Ausbeute an Metallorganoverbindungen erhöht. Gleichzeitig nahm aber auch die Abscheidung von Kohlenstoff in Form von Glanzkohle in der Zersetzungszone zu. Bei Gegenwart von Eisen bzw. Arsen sank dagegen die ermittelbare Menge der Metallorganoverbindungen deutlich herab. Bemerkenswerterweise ließ sich aber die Wirkung des Arsens teilweise wieder aufheben, wenn gleichzeitig der Platinkontakt in die Reaktionszone gebracht wurde.

Man konnte vermuten, daß vielleicht der Kohlenstoff selbst eine Begünstigung der Umsetzung mit sich bringt. Wir stellten fest, daß eine schon von Beginn des Versuches an im Zersetzungsrohr haftende Kohlenstoffschicht die Ausbeute etwas erhöht.

Schließlich wurde in diesem Zusammenhang noch die Einwirkung des Feuchtigkeitsgehaltes des Benzols untersucht und eine unwesentliche Inaktivierung der Reaktion festgestellt.

Nachdem diese Faktoren in ihrer Wirkung festgelegt waren, wurde versucht, die bei der Reaktion gebildete Substanz zu isolieren. Es ist bekannt, daß die aus der Pyrolyse stammenden Verbindungen — wohl nicht zuletzt wegen der ihnen immer anhaftenden harzigen Beimengungen — sehr schwer in reinem Zustand erfaßbar sind. Es wurde deshalb das Reaktionsprodukt mit überschüssigem Quecksilberbromid zum entsprechenden Alkylquecksilberbromid umgesetzt:



Nach Entfernung des überschüssigen Quecksilberbromids, was erst durch Komplexbildung mit Alkalibromid praktisch quantitativ erzielt wurde, gelang es, die Organoquecksilberbromide zu isolieren. Wegen der geringen Ausbeute mußten dabei mehrere Ansätze gemeinsam aufgearbeitet werden.

Die Produkte stellten nun nicht, wie man hätte erwarten können, Phenylquecksilberbromid dar, sondern wechselten in der Zusammensetzung und enthielten vor allem entschieden mehr Wasserstoff. Merkwürdigerweise kamen dabei unabhängig von den Absolutwerten auf 6 C-Atome jeweils ziemlich regelmäßig 9 H-Atome. Dies läßt sich wohl nur so deuten, daß das Primärprodukt durch den bei der Benzolpyrolyse freiwerdenden Wasserstoff teilweise hydriert worden ist, eine Vermutung, die durch die Beobachtung gestützt wird, daß in dem maßgeblichen Temperaturbereich, d. h. selbst

<sup>9)</sup> In Wirklichkeit war keine Entwicklung von Gasen festzustellen, die sich nicht bei der Temperatur der flüssigen Luft kondensieren ließen.

<sup>10)</sup> Dreher u. Otto, A. 154, 113 [1870]; vergl. Steinkopf, A. 413, 329 [1917]; Otto, Journ. prakt. Chem. [2] 1, 180 [1870].

bis 1100° wie schon gesagt nie das Auftreten eines Gases festgestellt werden konnte, das nicht mit flüssiger Luft kondensierbar gewesen wäre.

Wie die Verhältnisse tatsächlich liegen, ob noch im merkuriierten Kernradikal eine Doppelbindung intakt ist oder ob an dieser Stelle ein zweites Quecksilberatom sitzt, die Entscheidung darüber soll späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Die Zusammensetzung der isolierten Produkte erschien jedoch so kompliziert und derart wechselnd, daß auf eine weitere Klärung in der vorliegenden Arbeit verzichtet wurde, zumal die gleichlaufenden Versuche mit Toluol als Radikalbildner eine bessere Beurteilung und Auswertung gestatteten.

Um auch das Verhalten anderer Metalle gegenüber den aus der Pyrolyse stammenden Spaltstücken des Benzols zu überprüfen, wurden Arsen und Blei als Vertreter der bisher bekannten Reaktionsteilnehmer herausgegriffen.

Zunächst mußte auch hier — wie beim Quecksilber — eine Bestimmungsmethode für das mutmaßliche Endprodukt ausgearbeitet werden, wobei wir letzten Endes wieder auf die Titration mit benzolischer Jod-Lösung zurückgriffen.

Mit Hilfe dieses Verfahrens wurde festgestellt, daß die Umsetzung des Arsendampfes mit den pyrolytischen Spaltungsprodukten des Benzols so unvollkommen ist und außerdem zu derartig uneinheitlichen Produkten führt, daß hier ebenfalls auf eine Weiterführung der Versuche verzichtet wurde. Mutmaßlicher Anlaß dieser Verhältnisse ist wohl der Umstand, daß der Arsendampf im angewandten Temperaturbereich praktisch kaum Atome enthält.

Ähnlich ungünstig waren die Ergebnisse der Versuche mit Blei als Metallkomponente. Hier wurde ebenfalls die Ausbeute durch Jodierung bestimmt. Auf Grund der nach diesem Verfahren durchgeführten Titrations ergab sich ein nur geringer Umsatz in der erwarteten Richtung. Es lohnte sich daher gleichfalls nicht, die Isolierung der betreffenden Bleiorganoverbindungen zu versuchen.

Als Ergebnis der vorstehenden Versuche ist demnach festzustellen, daß die Konzentration der bei der Pyrolyse des Benzols gebildeten Radikale sicher sehr gering ist, was nach allem auch durch ihre kurze Lebensdauer bedingt sein dürfte. Außerdem scheinen auch in Dampfform nicht alle Metalle in gleichem Maße zur Verbindungsbildung mit den Radikalen geeignet, was im Einklang mit den Beobachtungen anderer Autoren<sup>11)</sup> steht.

## II) Versuche mit Toluol.

Entsprechende Pyrolyse-Versuche wurden mit Toluol durchgeführt. Theoretisch bestehen hier drei Möglichkeiten, nämlich Abspaltung 1) eines Wasserstoffatoms der Seitenkette, 2) eines kerngebundenen Wasserstoffatoms und 3) der gesamten Methylgruppe.

Zunächst wurde ebenso wie bei Beginn der Benzolversuche verfahren. In derselben Apparatur wurde Toluol verdampft, in der Heizzone zersetzt und mit Quecksilber zur Reaktion gebracht. Das in den Kühlfallen aufgefangene Produkt wurde auf quecksilberhaltige metallorganische Verbindungen mit Hilfe der Jodierung untersucht. Hierbei stellten wir einen größeren Jodverbrauch gegenüber den Benzolversuchen fest, was gleich-

<sup>11)</sup> E. Paneth u. H. Lohleit, Journ. chem. Soc. London 1935, 380.

bedeutend mit einer höheren Ausbeute ist. Ihre Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen entsprach weitgehend den Beobachtungen bei der Benzolzersetzung, nur mit dem Unterschied, daß die Menge immer wieder bedeutend größer war. Diese Tatsache ermutigte zur Aufarbeitung des Reaktionsproduktes. Es wurde wieder nach derselben Methode verfahren wie beim Benzol, d. h. die Isolierung erfolgte als Alkylquecksilberhalogenid<sup>12)</sup>. Die Mikro-Analysen ergaben dafür folgende Werte:

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>HgBr. Ber. C 22,61, H 1,89. Gef. C 22,88, 22,77, H 2,11, 2,35.

Bildet man die Atomquotienten, so kommt man zu einem Verhältnis C:H = 1:1, woraus sich im Gesamtbild die Bruttoformel des Radikals zu C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>— ergibt. Mithin steht fest, daß durch die thermische Behandlung ein Wasserstoffatom aus dem Toluol-Molekül herausgelöst worden ist. Ob dabei Toly- oder Benzylradikale gebildet wurden oder ob gar ein Gemisch beider vorlag, mußten weitere Versuche ergeben.

Zur Entscheidung dieser Fragen standen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Einmal konnte man daran denken, die ursprünglich gebildete Organoquecksilberverbindung direkt zu isolieren und sie dann durch ihren Schmelzpunkt<sup>13)</sup> zu charakterisieren. Die Schwierigkeiten der Isolierung und vor allem die Möglichkeiten von Gemischen ließ aber davon absehen.

Aus den gleichen Gründen schien auch eine Identifizierung durch Festlegung des Schmelzpunktes des entsprechenden Alkylquecksilberhalogenids<sup>14)</sup> nicht geeignet.

Dagegen erwies sich schließlich folgendes Verfahren<sup>15)</sup> als sehr brauchbar: Nach Jodierung des zunächst erhaltenen Organoquecksilberbromids nach  $R \cdot \text{HgBr} + \text{J}_2 \rightarrow \text{RJ} + \text{HgBrJ}$  und Behandeln des Reaktionsprodukts mit einem geeigneten tertiären Amin, z. B. Triäthylamin, läßt sich nur das Benzyljodid in das entsprechende quartäre Ammoniumsalz  $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{R}_3]\text{J}$  überführen, in dessen wäßriger Lösung dann das Jod als Ion nachgewiesen und bestimmt werden kann. Die bei gleichzeitiger Anwesenheit von Toly- quecksilberverbindungen während der Jodierung entstehenden Jodtoluole, *o*- bzw. *p*-CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>J, bleiben dagegen gegen tertiäres Amin resistent.

Wenn auch zunächst aus anderen Gründen die Umsetzungen nach obigem Schema nicht quantitativ verliefen, so konnten doch nach entsprechenden Änderungen, auf die im Versuchsteil näher eingegangen wird, befriedigende Ergebnisse erzielt werden.

Als Ergebnis war festzustellen, daß das isolierte Produkt zu 100% aus Benzylquecksilberbromid bestand.

Daher muß angenommen werden, daß die bei der thermischen Dissoziation von Toluol entstehenden Spaltstücke lediglich aus Benzylradikalen bestehen. Ob das dabei anfallende Gas nur Wasserstoff ist oder ob noch niedrigere Kohlenwasserstoffe darin enthalten sind, wurde nicht festgestellt.

<sup>12)</sup> Wolff, B. **46**, 65 [1913]; Jones u. Werner, Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 1268 [1918].

<sup>13)</sup> (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Hg, Schmp. 111°. (*o*-CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Hg, Schmp. 107°. (*p*-CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Hg, Schmp. 238°. Siehe E. Krause u. A. v. Große, Die Chemie der metallorgan. Verbindungen, Verlag Gebr. Bornträger, Berlin 1937.

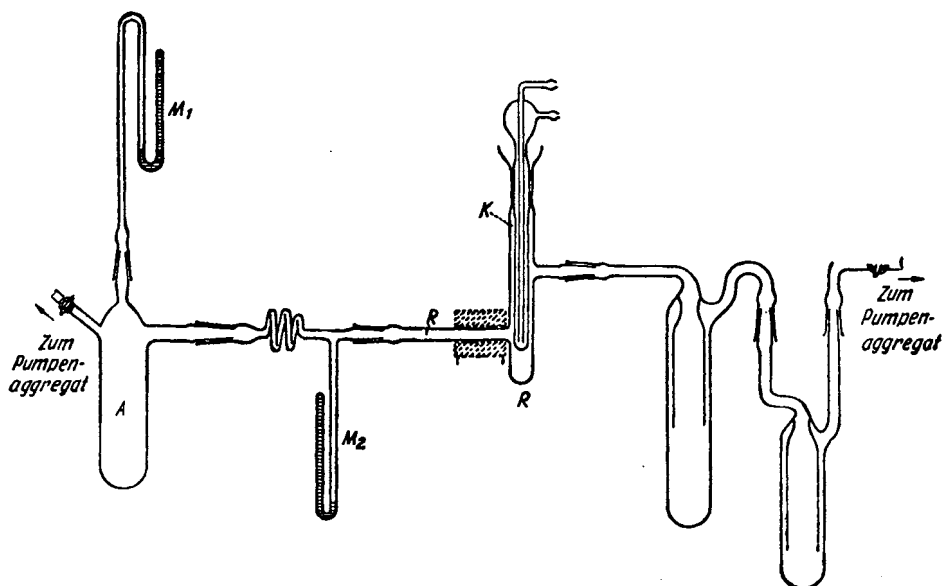
<sup>14)</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·HgBr, Schmp. 119°; *o*-CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·HgBr, Schmp. 168°; *p*-CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·HgBr, Schmp. 231°; siehe Fußn. 13. Gef. 116—118°.

<sup>15)</sup> Wedekind, A. **318**, 92 [1901]; Menshutkin, Ztschr. physik. Chem. [A] **6**, 41 [1890]; H. Grimm, Ztschr. physik. Chem. [B] **13**, 301 [1931].

In vervollständigenden Versuchen wurden statt des Quecksilbers wieder Blei und Arsen auf ihre Eignung als Radikalacceptoren untersucht. Dabei blieb, den Jodtitrationen zufolge, die Ausbeute an brauchbaren Reaktionsprodukten so erheblich hinter den bei den Quecksilbersversuchen erhaltenen zurück, daß auf eine Weiterbearbeitung verzichtet wurde.

### Beschreibung der Versuche.

In der Apparatur<sup>16)</sup> (s. Abbild.) stellt A das Verdampfungs- bzw. Vorratsgefäß für den Radikalbildner dar. Der darin herrschende Druck wird durch Manometer  $M_1$  gemessen. Von A führt ein Weg, an dessen Abzweig ein MacLeod angeschlossen ist, direkt zum Pumpenaggregat, das sich aus einer Öl-Umlaufpumpe (zur Erzeugung des Vorvakuums) und einer zweistufigen Quecksilberdampfstrahlpumpe zusammensetzt. Erzielbares Vakuum  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  mm. Auf der anderen Seite von A befindet sich die



Abbild. Apparatur zur thermischen Spaltung von Benzol und Toluol.

Zersetzungsstrecke des Apparats. Zuerst passiert der Dampf eine Spirale aus Capillarglas, in welcher infolge abgepaßter Bremswirkung das gewünschte Druckgefälle herbeigeführt wird. Manometer  $M_2$  dient zur Druckmessung im Reaktionsgefäß R. Sämtliche Verbindungen bestehen aus Normalschliffen.

Als Dichtungsmittel erwies sich eine Kombination von Rohkautschuk mit Apiezon oder entwässertes Vaseline als sehr geeignet<sup>17)</sup>.

Das Reaktionsgefäß, das abweichend von den anderen Apparat-Teilen aus Quarzglas besteht, teilt sich in die Pyrolysestrecke und das Metallverdampfungsgefäß. Das Zersetzungsrohr hat einen Durchmesser von 8 mm und ist ungefähr 100 mm lang. Daran schließt sich unmittelbar mit etwas größerem Durchmesser (22 mm) der Teil an, in dem der Metaldampf erzeugt wird. Hier hinein ragt ein Kühlfinger K, der mit einem mit

<sup>16)</sup> Vergl. auch F. O. Rice, Johnston u. Evering, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 3538 [1932].

<sup>17)</sup> Über die Zusammensetzung und Bereitung des Dichtungsmittels s. a. G. Bähr, Dissertat. Leipzig 1939.

Quecksilber gedichteten Normalschliff in die Apparatur eingesetzt ist. An diesem Kühlfinger soll einmal der aus der Reaktionszone kommende Dampf abgekühlt werden, weiterhin soll sich der größte Teil des unverbrauchten Metaldampfes niederschlagen, um schließlich bei flüssiger Konsistenz wieder in den Siederaum zurückzufallen. Diese Kondensation ist auch deshalb wünschenswert, weil das vom Gasstrom mitgerissene Metall infolge seiner äußerst feinen Verteilung die Isolierung der Reaktionsprodukte erschwert. Wie das ganze Reaktionsgefäß, so wird auch der Kühlfinger am besten aus Quarzglas hergestellt, damit ein Zerspringen infolge des Temperaturgefälles verhindert wird. An diesen Teil schließen sich die beiden Kondensationsgefäße an, von denen aus die Ableitung wieder zum Pumpenaggregat führt.

Die zu den Versuchen verwendeten Röhrenöfchen wurden im Institut auf Grund eigener Erfahrungen hergestellt. Als Träger diente ein Rohr aus Marquart-Masse von 1.2 mm Wandstärke, das natürlich einen so großen Durchmesser hatte, das es bequem mit etwas Spielraum — über das eigentliche Zersetzungsrohr geschoben werden konnte. Hartporzellan, Quarz und dergleichen erwiesen sich für den Zweck als ungeeignet, da sie einesteils an sich schon mit zu großer Wandstärke geliefert werden, anderenteils aber den für die Temperaturregelung erforderlichen rascheren Wärmeaustausch unnötig verzögern.

Auf diesen Grundkörper aus Marquart-Masse wurde schraubenförmig der Heizdraht gewickelt. Zunächst bestand dieser aus Chrom-Nickel-Draht, später aus Spezialdrähten, die aber alle nur eine Belastungsdauer von höchstens 24 Stdn. aushielten. Dagegen genügte Platindraht von 0.25 mm Dicke den Anforderungen und überstand des öfteren eine Heizzdauer von über 250 Stdn. bei einem Stromdurchgang von ungefähr 3.6 Ampère.

Über den Heizdraht wurde eine Schicht aus Marquart-Masse und darüber mehrere Lagen Asbestpappe gelegt, die mit etwas Wasser geschmeidig gemacht wurde. Zur Stromzuführung dienten starke Kupferdrähte, die in kleinen Quarzröhrchen steckten. Nach sorgfältiger Trocknung — die sehr langsam vor sich gehen mußte — war der Ofen betriebsfertig.

Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Pyrometers<sup>18)</sup> gemessen. Zu diesem Zweck war in der Mitte des Öfchens eine kleine Öffnung ausgespart, durch die das Pyrolyserohr unmittelbar anvisiert werden konnte. Während der Versuche steckte das Öfchen noch in einem Kasten aus Asbestpappe, wodurch eine bessere Temperatur-Konstanz erreicht wurde. Die Spannung selbst — verwendet wurden 220 Volt Gleichstrom — wurde mit Hilfe einer Serie von Eisen-Wasserstoff-Lampen konstant gehalten. Zur Feinregulierung der Temperatur wurde der Heizstrecke ein Schiebewiderstand parallel geschaltet. Das Metallverdampfungsgefäß wurde bei Beschickung mit Quecksilber vorteilhaft mit einer Sparflamme von 15 mm Höhe in 30 mm Abstand erhitzt.

Als Temperaturbad für das Vorratsgefäß wurde Wasser in einem Weinhold-Gefäß verwendet, an dessen Innenwand eine Bleischlange lag, durch die das Wasser aus einem elektrisch regulierten Thermostaten mit Hilfe einer kleinen Turbine gedrückt wurde. Mit dieser Anordnung wurde eine Temperaturkonstanz von  $\pm 0.3^\circ$  erreicht.

#### Abfangversuche mit Quecksilber.

Durch den Aufsatz-Stutzen des Manometers  $M_1$  füllt man 50 ccm<sup>19)</sup> Benzol<sup>20)</sup>, das Manometer wird wieder aufgesetzt und das Gefäß mit flüssiger Luft gekühlt. Wenn das Benzol vollkommen gefroren ist, was meist nach ungefähr 20 Min. der Fall ist, kann mit dem Evakuieren der Apparatur begonnen werden. In der Zwischenzeit wird zweckmäßig der Ofen schon angeheizt, so daß er sich nach einer Stunde auf der gewünschten

<sup>18)</sup> Verwendet wurde ein Leuchtfadenpyrometer von Siemens und Halske, Berlin. Bei Temperaturen zwischen 600° und 1400° hat es eine Fehlerbreite von  $\pm 4^\circ$ .

<sup>19)</sup> Bei den Versuchen mit Toluol wurden entsprechend dem höheren Molekulargewicht 59 ccm Toluol eingefüllt.

<sup>20)</sup> Es wurde Benzol und Toluol zur Mol.-Gew.-Bestimmung der Schering A.-G. verwendet.



Temperatur befindet. Ist der Druck auf  $10^{-4}$  mm gesunken, wird der Reaktionsraum abgesperrt, das Weinhold-Gefäß mit der flüssigen Luft entfernt, und das Vorratsgefäß mit einem kalten „Föhn“-Wind so lange befächelt, bis der eben letzte Beschlag auf der Außenwand des Glases verschwunden ist<sup>21)</sup>. Jetzt muß auch der Ofen auf der gewünschten Temperatur sein. Die beiden Kondensationsgefäße werden nun durch Anheben der zugehörigen Weinhold-Gefäße mit flüssiger Luft gekühlt und gleichzeitig über das Vorratsgefäß das Temperaturbad geschoben, wodurch dem Gasstrom eine konstante Geschwindigkeit gegeben wird. Während des Auftaus dürfen die Kühlfallen keinesfalls in Funktion treten, da sonst im Hochvakuum das Benzol glatt durchsublimieren und dabei unter undefinierten Druck- und Strömungsverhältnissen die Reaktionsstrecke passieren würde. Nun wird auch die zusätzliche Heizung unter dem Quecksilberverdampfungsgefäß, das mit ungefähr 30—35 g Hg<sup>22)</sup> beschickt wurde, in Betrieb gesetzt.

Nachdem sämtliches Benzol bzw. Toluol übergegangen ist (Durchschnittsdauer eines Versuches bei 50 mm im Vorratsgefäß  $6\frac{1}{2}$  Stdn.)<sup>23)</sup>, läßt man die Apparatur vollkommen erkalten und hebt dann das Vak. mit trockner Luft auf. Das Reaktionsprodukt, das, wie bereits erwähnt, an der Glaswandung des Kondensationsgefäßes eine bräunliche Färbung zeigt, wird aufgetaut, wobei die Farbe nach Schwarz unschlägt. Dann wird es — gleich in der Kühlfalle — bis knapp unter den Siedepunkt des Benzols erhitzt, um die Reaktion:  $(R.Hg)_2 \rightarrow R.Hg.R + Hg$  zu beschleunigen und zu vervollständigen. Es zeigt sich nämlich, daß das nicht erhitzte Produkt auch nach sorgfältigstem Filtrieren durch gehärtete Filter immer wieder kleine Quecksilber-Partikelchen ausscheidet, die zweifellos der obigen Umsetzung entstammen müssen. Meist besitzt auch die Lösung des Reaktionsproduktes im unzersetzt übergegangenen Benzol eine blaßgrünliche Farbe, die erst nach dem Erhitzen vollständig verschwunden ist.

Das Quecksilber, das im Reaktionsgefäß verblieben ist, kann nicht ohne weiteres wieder verwendet werden, sondern muß vorher sorgfältig von organischen — und wohl auch metallorganischen — Verunreinigungen befreit werden.

Wie wir feststellten, löst sich das im Reaktionsgefäß und am Kühlfinger verbliebene gelbe Produkt in Aceton. Diese Lösung gibt auch nach sorgfältigem Filtrieren mit alkohol. Ammoniumsulfid-Lösung allmählich eine kräftige schwarze Färbung bzw. Fällung, was die Annahme der Existenz komplizierter organischer Quecksilberverbindungen in dieser gelbbraunen Substanz bestätigt.

Wie bereits erwähnt, wird der Druck in der Pyrolysestrecke allein durch die Kondensation des Benzoldampfes unter 0.5 mm gehalten. Es kam natürlich mitunter vor, daß die erste Kühlfalle durch das Kondensat verstopft wurde. Es konnte dann meist dadurch schnell Abhilfe geschaffen werden, daß das Kältebad vom ersten Gefäß entfernt und unter gleichzeitiger Kühlung des Vorratsgefäßes das gefrorene Benzol mit dem warmen „Föhn“ aufgetaut wurde. Die Kühlung des Vorratsgefäßes ist dabei unbedingt notwendig, da bei Druckstauungen in der Heizzone sich ein rotbraunes Produkt bildet, wodurch die Beurteilung des Versuches im weiteren Verlauf empfindlich gestört wird. Ein merkliches Zurückdiffundieren ist bei diesem Verfahren nicht zu befürchten, da ja die zweite Kühlfalle vollkommen in Betrieb bleibt.

#### Titration der Quecksilberorgano-Verbindungen.

Zur Festlegung des Verlaufs der Bestimmungen wurden zunächst mehrere Blindversuche mit Lösungen bekannten Gehalts angestellt.

Quecksilberdiphenyl, das auf dem Wege der Grignardierung gewonnen und nach dem Verfahren von Fr. Hein<sup>24)</sup> und C. Wagler in Pyridin mittels Kupfers hoch

<sup>21)</sup> Wie wir an Hand vieler Vergleichsversuche feststellten, ist nur so ein Anfangspunkt für Versuche mit reproduzierbaren Ergebnissen zu finden.

<sup>22)</sup> Zur Verwendung gelangte Quecksilber DAB 6 der Schering A.-G., das vor Beginn der Versuche allerdings nochmals filtriert und oft auch destilliert werden mußte.

<sup>23)</sup> Durchsatz der äquimolaren Menge Toluol benötigte merkwürdigerweise nur etwa  $5\frac{1}{2}$  Stunden

<sup>24)</sup> B. 58. 1402 [1925].

gereinigt worden war, wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 125°. Davon wurde eine  $m/_{50}$ -Benzol-Lösung hergestellt<sup>25)</sup>.

Desgleichen wurde eine benzolische  $m/_{50}$ -Jod-Lösung angesetzt. Das hierzu benötigte Jod wurde nach Trocknung über  $H_2SO_4$  und Mischung mit Kaliumjodid p. a. frisch umsublimiert. Die Einstellung erfolgte unter den Bedingungen der nachfolgenden Titrationsen.

Zur Ausführung der Titration wurden genau abgemessene Volumina (10 ccm) der Quecksilberdiphenyl-Lösung zunächst mit 2 ccm Pyridin pur. D.Ap.V. und dann mit überschüss. Jod-Lösung (25 ccm) versetzt. Auf der Heizplatte wurde nun etwa 7 Min. zum Sieden erhitzt, darauf abgekühlt und, nachdem man die Jod-Pyridin-Verbindung mit mindestens 70 ccm verd. Schwefelsäure zerlegt hatte, mit wäbr. Natriumthiosulfat-Lösung ( $1/_{10}$ -n. Fixanal) unter Zusatz von wenig festem Kaliumjodid bis zur Entfärbung der Benzol-Schicht zurücktitriert. Es ist besser, nach Zugabe von überschüss.  $Na_2S_2O_3$  mit  $1/_{10}$ -n. Jodid-Jodat auf schwache Rosafärbung zu titrieren — der Endpunkt läßt sich auf diese Weise schärfer bestimmen<sup>26)</sup>.

Vorgelegt 10.00 ccm  $m/_{50}$ - $(C_6H_5)_2Hg$ ; verbr. 20,10, 20.00 ccm  $m/_{50}$ -Jod; ber. 20.00 ccm  $m/_{50}$ -Jod.

Vor Bestimmung des Gehalts an Quecksilberorgano-Verbindungen im Reaktionsprodukt der Pyrolyse wurde zunächst festgestellt, daß der Verbrauch an  $m/_{50}$ -Jod-Lösung höchstens an 13 ccm herankam. Deshalb wurden bei den Benzolversuchen nur 20 ccm zur Jodierung zugesetzt.

#### Abhängigkeit der Reaktion von verschiedenen Faktoren.

Wird der Druck im Reaktionsrohr konstant gehalten, so müssen die Verdampfungsgeschwindigkeit und die damit gleichlaufende Strömungsgeschwindigkeit, die bei der verwendeten Anordnung am bequemsten durch den im Vorratsgefäß (A, Abbild.) herrschenden Druck gemessen werden, und die Temp. des Ofens die zunächst beeinflussbaren Variablen der Reaktion sein. Ist der Versuch ohne nennenswerte Unterbrechung verlaufen, so äußert sich jede Änderung dieser Faktoren bzw. die Variation eines Fremdgas-zusatzes in der Menge des Reaktionsproduktes — oder einfacher — in der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Jod-Lösung. Im folgenden sei dies zahlenmäßig belegt. Als erstes die Vergleichsversuche unter annähernd gleichen Bedingungen:

$l \sqrt{gf.}$ mm	$T_{Ofen}$ °	ccm $m/_{50}$ -Jod-Lsg.
50.5	978	2.35
50.5	975	2.21

$l \sqrt{gf.}$  = Druck im Vorratsgefäß,  $T_{Ofen}$  = Temp. des Ofens im Mittel.

#### Einfluß der Reaktionstemperatur.

	$l \sqrt{gf.}$ mm	$T_{Ofen}$ °	ccm $m/_{50}$ -Jod-Lsg.
1)	48.0	950	1.07
2)	47.0	975	1.91
3)	47.0	1000	3.43
4)	52.0	1100	12.40

Es ist hervorzuheben, daß bei hohen Temperaturen der gasförmige Anteil des Reaktionsproduktes erheblich ansteigt<sup>27)</sup>. Während bei den Benzolversuchen im allgemeinen

<sup>25)</sup> Benutzt wurde thiophenfreies Benzol, und zwar die bei der Reinigungsdestillation bei 79.5—80° übergehende Fraktion.

<sup>26)</sup> Die angeführten Blindanalysen wurden von Hrn. stud. chem. H. Scheiter bearbeitet.

<sup>27)</sup> Mead u. Burk, Ind. engin. Chem. **27**, 299 [1935], fanden bei der Pyrolyse der aromatischen Kohlenwasserstoffe analoge Ergebnisse.

keine Gasentwicklung zu beobachten war, mußte bei 1250° zur Einhaltung des normalen Drucks von 0.5 mm dauernd mit dem gesamten Pumpenaggregat gearbeitet werden.

#### Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit.

$T_{\text{Vgt.}}^{\circ}$	$b_{\text{Vgt.}} \text{ mm}$	$T_{\text{Ofen}}^{\circ}$	ccm $m_{80}^{\text{Iod-Isg.}}$
0	21.0	950	3.18
13.5	48.0	950	1.07

$T_{\text{Vgt.}}$  = Temp. des Wasserbades am Vorratsgefäß.

Daraus ist zu ersehen, daß in dem untersuchten Bereich mit sinkender Strömungsgeschwindigkeit, also bei längerer Verweilzeit, die Ausbeute merklich steigt.

#### Einfluß von Kontakten.

a) Platin: 25 cm Platindraht von 0.25 mm Dicke wurden zu einer Spirale von 45 mm Länge dicht zusammengewunden und diese an einer Ausbuchtung des Reaktionsrohres durch einen sperrigen Knäuel derart verankert, daß sie genau in dem vom Ofen ungeschlossenen Teil des Pyrolyserohres lag.

	$b_{\text{Vgt.}} \text{ mm}$	$T_{\text{Ofen}}^{\circ}$	ccm $m_{80}^{\text{Iod-Isg.}}$
1) (Vergleich)	50.5	978	2.35
2)	50.5	975/80	3.51
3)	52.0	978	3.14

Versuch 1 ist nur zum Vergleich angeführt und ohne Pt-Kontakt gemacht worden.

b) Arsen: Zur Durchführung des Versuches wurden 0.5 g gepulvertes Arsen (p. a.) zum Quecksilber gegeben. Aus den Beobachtungen ergab sich, wie schon gesagt, daß die Metalldämpfe bei nicht zu hoher Strömungsgeschwindigkeit in die Apparatur zurückdiffundieren und sich dann an den kühleren Stellen niederschlagen. Dadurch erübrigte es sich, das Arsen vor der Pyrolysestrecke unterzubringen, was schwierig gewesen wäre. Das Quecksilber wurde durch den Arsenszusatz im Laufe des Versuches äußerst zähflüssig.

	$b_{\text{Vgt.}} \text{ mm}$	$T_{\text{Ofen}}^{\circ}$	ccm $m_{80}^{\text{Iod-Isg.}}$
1) <sup>28)</sup>	50.5	978	2.35
2)	53.0	978/82	0.92
3)	52.0	975	0.97
4) (+ Pt)	52.5	978	1.87

Interessant ist der unter Nr. 4 angeführte Versuch. Bei diesem sollte festgestellt werden, ob sich zwei Faktoren gegenseitig aufzuheben vermögen oder, wie im vorliegenden Fall, ob die positive Wirkung des Platins stärker als die Desaktivierung durch das Arsen ist. Es wurde also gleichzeitig die Platindraht-Spirale in den Reaktionsraum gebracht. Bemerkenswert ist noch, daß das Platin, wahrscheinlich auch infolge der hohen Temperatur, vom Arsen heftig korrodiert wurde.

c) Eisen: Ähnlich wie beim Platin wurde aus reinem Eisendraht von 0.3 mm Durchmesser und 200 mm Länge eine Spirale geformt, die ebenfalls im Reaktionsrohr verankert wurde. Die Ausbeute sank dadurch beträchtlich ab.

	$b_{\text{Vgt.}} \text{ mm}$	$T_{\text{Ofen}}^{\circ}$	ccm $m_{80}^{\text{Iod-Isg.}}$
1) <sup>29)</sup>	50.5	978	2.35
2)	51.5	980	0.68
3)	51.5	760	0.23

<sup>28)</sup> Zum Vergleich ohne Arsenszusatz.

<sup>29)</sup> Zum Vergleich ohne Eisen.

Der Befund ist recht bemerkenswert, zumal wenn man ihn mit der Beobachtung von Paneth<sup>30)</sup> vergleicht, daß Eisen auf die Lebensdauer der Radikale nicht anders als Glas wirken soll.

d) Kohlenstoff: Um den Einfluß des Kohlenstoffs zu untersuchen, wurde zunächst durch das Reaktionsrohr 24 Stdn. bei 950° Benzoldampf geleitet, damit eine möglichst gleichmäßige und glatte Schicht von Glanzkohle sich am Rohrrinnern absetzt. Darauf wurde die Apparatur wie gewöhnlich gefüllt und mit dem Versuch begonnen.

	bVgt. mm	T <sub>Ofen</sub> °	ccm m/80-Jod-Lsg.
1)	43	1000	3.85
2) (Vergleich ohne C)	43	1000	2.69

Der Wert Nr. 2 ist das Ergebnis eines sofort anschließenden Versuches, vor dessen Durchführung die Apparatur und vor allem das Reaktionsrohr peinlich gesäubert waren<sup>31)</sup>.

#### Einfluß vom Fremdgas (N<sub>2</sub>).

Auf das Vorratsgefäß wurde ein Zwischenstück mit einer Zuführung für den Stickstoff und mit Mikrohahn zur Feinregulierung des Gasstroms aufgesetzt. Dieses Zwischenstück trug dann seinerseits das Manometer.

	bVgt. mm	N <sub>2</sub> -Dr. mm i. Vgf.	Dr. mm	T <sub>Ofen</sub> °	ccm m/80-Jod-Lsg.
1) <sup>32)</sup>	50.5	—	0.1	978	2.35
2)	53/54	10	0.9	978	2.15
3)	56/58	21	2.0	978	3.52
4)	nicht ablesbar		10.0	978	3.72

Dr. = Druck im Reaktionsrohr.

Der Stickstoffstrom wurde jedesmal vor dem Auftauen des Benzols abgestimmt.

Die Versuche mit Toluol als Radikalbildner wurden vollkommen analog durchgeführt. Bemerkenswert ist, wie gesagt, die weit größere Ausbeute, die man gegenüber den Benzolversuchen unter gleichen Bedingungen erhält:

	bVgt. mm	T <sub>Ofen</sub> °	ccm m/80-Jod-Lsg.
Benzol .....	50.5	973/75	2.21
Toluol .....	53.0	973/75	13.71

jedoch ist der Einfluß der sonstigen Faktoren derselbe wie dort, so daß auf eine gesonderte Behandlung verzichtet werden kann. Es sollen nur die Ergebnisse angeführt werden:

#### Toluolveruche.

	bVgt. mm	T <sub>Ofen</sub> °	ccm m/80-Jod-Lsg.	
Hg .....	1) 53.0	973/75	13.71	(Vergleich)
	2) 17.2	978/80	26.80	(Strömungsgeschw.)
	3) 41.0	1120	51.20	(Temperatur)
Hg + As .....	52.0	970	7.88	} (Kontakte)
Hg + Pt-Spirale ...	53.0	973/75	17.74	
Pb .....	46.0	975	1.29	

<sup>30)</sup> F. Paneth, B. **64**, 2708 [1931], konnte zwischen Quarz und Kaliglas bezüglich der Einwirkung auf organische Radikale keinen Unterschied feststellen.

<sup>31)</sup> Damit eine Beschädigung des Quarzrohres vermieden wird, reinigt man es am besten, indem man unter hohem Erhitzen Luft durchsaugt und dadurch den Kohlenstoff verbrennt. Keinesfalls darf man mit einem harten Gegenstand kratzen, Metallreste werden durch Säuren herausgelöst. Trotzdem wird die Innenwandung mit der Zeit ebenfalls angegriffen. Damit wird aber das ganze Gefäß für genaue Versuche unbrauchbar. Es empfiehlt sich deshalb, die Apparatur ständig auf ihre Korrosion unter Kontrolle zu halten.

<sup>32)</sup> Zum Vergleich ohne Stickstoff.

Isolierung des Reaktionsproduktes mittels  $\text{HgBr}_2$ .

Die Lösung, die sich nach dem Auftauen in der ersten Kühlfalle befand, wurde ungefähr 20 Min. auf etwa  $80^\circ$  erhitzt und dann durch ein gehärtetes Filter sorgfältig filtriert, d. h. also genau so wie für die Titration vorbereitet. In einem Rundkolben mit angeschliffenem Rückflußkühler wurde darauf das Produkt mit 2 g  $\text{HgBr}_2$  zum Sieden erhitzt. Die entstandene Lösung wurde in einer Krystallisierschale fast bis zur Trockne eingedampft und der Krystallbrei auf einer Glasfritte mit poliertem Boden scharf abgesaugt. Das Filtrat enthielt in der Hauptsache nur Diphenyl und Ähnliches, jedenfalls nur Spuren quecksilberhaltiger Verbindungen.

Das den Krystallen anhaftende Diphenyl wurde bei den ersten Versuchen mit wenig kaltem Benzol z. Tl. herausgelöst, während der Rest bei der Weiterbehandlung entfernt wurde. Die Beseitigung des überschüss. Quecksilberbromids bereitete zunächst ziemliche Schwierigkeiten und wurde auf verschiedenen Wegen versucht. Es zeigte sich dabei, daß trotz erheblicher Dampfdruckunterschiede durch Sublimation keine befriedigende Abtrennung zu erzielen war, da bei den eingehaltenen Bedingungen (0.1 mm- und  $50^\circ$ ) merkliche Mengen des Alkylquecksilberbromids mit übergingen und außerdem Verluste durch thermischen Zerfall erfolgten.

Auch die Versuche, mit im Blindversuch erprobten Lösungsmittelgemischen (40-proz. wäbr. Alkohol) eine Abtrennung zu bewerkstelligen, schlugen fehl, da das an sich weit löslichere Quecksilberbromid (1.68% bei  $25^\circ$ ) von dem Phenylquecksilberbromid (0.009% bei  $20^\circ$ ) hartnäckig festgehalten wurde.

Unbefriedigend waren auch die Bemühungen, durch Zerlegung am Kupferblech in 50-proz. Alkohol das Quecksilberbromid zu beseitigen. Die letzten Reste reagierten viel zu langsam und waren daher praktisch nicht entferbar.

Zum Erfolg führte schließlich die Abtrennung des  $\text{HgBr}_2$  mit wäbr. Kaliumbromid-Lösung. Folgende Blindversuche belegen die Brauchbarkeit des Verfahrens:

Ein Gemenge aus 0.0524 g  $\text{C}_6\text{H}_5$ .HgBr und 0.3090 g  $\text{HgBr}_2$  wurde in einem 100 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben mit 50 ccm 12-proz. Kaliumbromid-Lösung mehrmals gut durchgeschüttelt und auf eine Fritte gespült. Der Rückstand wurde mit dest. Wasser gewaschen, scharf abgesaugt und dann im evakuierten Exsiccator über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zur Gewichtskonstanz gebracht. Es wurden 0.0520 g  $\text{C}_6\text{H}_5$ .HgBr zurückgewogen. Fehler =  $-0.8\%$ .

Mit Rücksicht auf die Abtrennung des bei der Pyrolyse entstehenden Diphenyls wurden weitere Versuche angestellt.

Es wurden 0.0811 g  $\text{C}_6\text{H}_5$ .HgBr, 0.0950 g Diphenyl und 0.4353 g  $\text{HgBr}_2$  in Äther dispergiert bzw. gelöst, um eine innige Mischung zu erhalten. Unter dauerndem Umschwenken wurde der Äther verdunstet und mit  $5 \times 10$  ccm  $\text{CCl}_4$  alsdann das Gemisch gelöst bzw. auf eine Fritte gespült. Der Rückstand auf der Fritte wurde trocken gesaugt und dann mit 50 ccm 12-proz. KBr-Lösung das  $\text{HgBr}_2$  herausgelöst. Mit dest. Wasser wurde hierauf so lange gewaschen, bis das Filtrat mit Silbernitrat-Lösung keine Halogenid-Fällung mehr gab, worauf im Exsiccator über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde.

Einwaage: 0.0811 g  $\text{C}_6\text{H}_5$ .HgBr; auf der Fritte 0.0707 g  $\text{C}_6\text{H}_5$ .HgBr; Verlust: 0.0104 g =  $12.8\%$ .

Es wurde hiernach die Löslichkeit von  $\text{C}_6\text{H}_5$ .HgBr in Tetrachlorkohlenstoff bestimmt. Es ergab sich, daß in 50 ccm  $\text{CCl}_4$  von  $20^\circ$  0.0101 g löslich waren, das entspricht 0.0103 g Gew.-%, womit die obige Abweichung aufgeklärt ist. Aus gleichem Anlaß wurde auch das Lösungsvermögen von Hexan gegenüber Phenylquecksilberbromid festgestellt. In 50 ccm lösten sich bei Zimmertemp. nur 0.0024 g  $\text{C}_6\text{H}_5$ .HgBr, d. h. 0.0073 Gew.-%. Obwohl gegenüber Tetrachlorkohlenstoff kein allzu großer Unterschied festzustellen ist, eignen sich Hexan oder Petroläther zum Extrahieren besser als dieser, da ihre Dichte erheblich niedriger liegt.

Es wurden daher 0.0879 g  $\text{C}_6\text{H}_5$ .HgBr wie oben mit Diphenyl und  $\text{HgBr}_2$  gemischt, mit 30 ccm Petroläther extrahiert, darauf trocken gesaugt und dann mit 50 ccm 12-proz. KBr-Lösung das  $\text{HgBr}_2$  als  $\text{K}_2[\text{HgBr}_4]$  herausgelöst. Nach Auswaschen mit dest. Wasser

und Trocknen im Vak. betrug der Rückstand 0.0874 g. Gegenüber der Einwaage fehlten also 0.0005 g oder 0.6%. Eine Kontrollbestimmung lieferte nur einen Fehler von 0.45%. Einwaage: 0.1115 g  $C_6H_5 \cdot HgBr$ ; auf der Fritte 0.1110 g  $C_6H_5 \cdot HgBr$ ; Verlust: 0.0005 g.

Die Methode ist praktisch quantitativ. Allerdings ist peinlich sauberes Arbeiten notwendig.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß das Produkt bis zum Verschwinden der Quecksilberreaktion im Filtrat mit KBr-Lösung und dann so lange mit dest. Wasser zu waschen ist, bis mit Silbernitrat keine Trübung mehr auftritt. Ein Mehrverbrauch an KBr-Lösung und längeres Waschen mit dest. Wasser mindert die Genauigkeit in keiner Weise.

Das erste Reaktionsprodukt, 0.0183 g, wurde bei einer Durchströmungsgeschwindigkeit von  $1.5 \times 10^{-3}$  Mol/Min. und 1000° in zwei Ansätzen erhalten. Die Reinigung erfolgte noch durch Sublimation. Die Mikroanalyse ergab folgende Werte:

4.033 mg Sbst.: 4.669 mg  $CO_2$ , 1.528 mg  $H_2O$ .

$C_6H_5 \cdot HgBr$ . Ber. C 31.57, H 4.24. Gef. C 20.14, H 1.41.

Mit den Sollwerten ist keine Übereinstimmung festzustellen. Bildet man die Atomquotienten, so ergibt sich für C und H das Verhältnis 6 : 9.6.

Die Analysen eines anderen Produkts, das bei 975°, aber gleicher Durchströmungsgeschwindigkeit wie oben gewonnen war, ergaben gleichfalls außerordentliche Abweichungen von den erwarteten Werten und ließen gleichzeitig erkennen, daß die Substanz auch in sich durchaus uneinheitlich war.

I. Einwaage: 2.390 mg Sbst.: 1.209 mg  $CO_2$ , 0.388 mg  $H_2O$ .  
Ber. C 13.8, H 1.82.

II. Einwaage: 4.416 mg Sbst.: 0.720 mg  $CO_2$ , 0.271 mg  $H_2O$ .  
Ber. C 4.45, H 0.68.

Die Prozentzahlen selbst gestatten überhaupt keine Vermutung über die Zusammensetzung der Verbindung, während die Atomquotienten merkwürdigerweise ein ähnliches Verhältnis wie oben ergeben, nämlich 6 : 9.4 bzw. 6 : 9.2.

#### Versuche mit Arsen.

Jodometrische Bestimmung des  $As(C_6H_5)_3$ : Wie zu erwarten, reagiert Arsen selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur mit benzol. Jod-Lösung unter Bildung eines gelben Produkts (Arsentrijodid). Beim Erhitzen färbt dieses die Benzol-Lösung rot. Zur Untersuchung der Vorgänge bei der Titration der Organo-Arsenverbindungen wurde Arsen-triphenyl<sup>33)</sup> verwendet, das vor der Verwendung nochmals aus Alkohol umkristallisiert wurde.

0.765 g Triphenylarsin wurden in 200 ccm Benzol zu einer  $m/_{80}$ -Lösung gelöst. Hiervon wurden 10 ccm mit einer  $m/_{80}$ -Jod-Lösung titriert. Nach Zugabe der theoret. erforderlichen Menge trat wohl eine Rosafärbung auf, jedoch entstand mit Kaliumjodid und Stärke keine Blaufärbung. Waren 20 ccm — also die doppelte Menge als der Gleichung  $Ar_3As + J_2 = Ar_3AsJ_2$  entspricht — zugegeben worden, so ließ sich freies Jod nachweisen. Bei der Rücktitration des Überschusses mit wäbr. Natriumthiosulfat-Lösung und viel festem Kaliumjodid ließ sich das Jod nur unvollständig, nämlich nur 6.82 ccm, wieder erfassen. Zur Untersuchung dieser Erscheinung wurde die Bildung des  $Ar_3AsJ_4$ <sup>34)</sup> quantitativ verfolgt, indem nach Mischung von 15.0 ccm  $m/_{80}$ -Arsin-Lösung und 30 ccm  $m/_{80}$ -Jod-Lösung das Lösungsmittel im Vak. über Paraffin abgedunstet und das Produkt — ebenfalls im Vak. — über Ätzkali zur Gewichtskonstanz gebracht wurde. Gef. 0.1533 g, während sich aus obigen Daten 0.1527 g  $(C_6H_5)_3AsJ_4$  berechneten.

<sup>33)</sup> P. Pfeiffer, B. **37**, 4620 [1904].

<sup>34)</sup> A. Michaelis, A. **321** 164 [1902].

Trotz dieser guten Übereinstimmung ergaben die wie oben durchgeführten Kontrolltitrationen keine einheitlichen Werte.

Wir stellten fest, daß man sich am besten nicht auf die Indication des freien Jods durch Stärke verläßt, sondern auf blasse Rosafärbung der benzolischen Schicht titriert, nachdem das überschüss. Jod durch Natriumthiosulfat kompensiert wurde. Auf diese Weise kommt man zu ganz brauchbaren Ergebnissen, wie zahlreiche Versuche zeigten. Die Fehler, die bei diesem Verfahren auftreten, bleiben konstant. Ob die Rosafärbung dabei vom überschüss. Jod oder von der Bildung des Triphenylarsintetrajodids herrührt, ist für die Beurteilung belanglos. Einige Beispiele sollen hier angeführt werden:

ccm $m/_{80}$ -Arsin-Lösung	2.0	5.0	5.0	10.0	10.0	20.0
ccm $m/_{80}$ -Jod-Lösung	1.92	4.92	4.93	9.86	9.87	19.73

Nach diesen Feststellungen konnte an die titrimetrische Erfassung der eigentlichen Reaktionsprodukte gegangen werden.

Die Anordnung des Versuchs blieb dabei dieselbe wie bisher, nur daß an Stelle des Quecksilbers jetzt Arsen in das Metallverdampfungsgefäß gebracht wurde. Die Heizung mußte vorsichtiger erfolgen, da unter den gegebenen Verhältnissen das Arsen schneller verdampft als Quecksilber. Das entstandene Produkt bzw. dessen benzol. Lösung muß wegen der eingangs erwähnten Arsen-Jod-Reaktion sorgfältigst filtriert werden, um einen Nebenverbrauch von Jod zu vermeiden.

Die Ausbeute bei den Versuchen war gering. Die Menge soll wieder durch den Verbrauch an  $m/_{80}$ -Jod-Lösung im Vergleich zu einem Quecksilberversuch unter annähernd gleichen Bedingungen angegeben werden.

	bVgt. mm	T <sub>Ofen</sub> °	ccm $m/_{80}$ -Jod-Lsg.	
Hg	50.5	975	2.21	(Vergleich)
As	48.0	986	0.85	

Es sei darauf hingewiesen, daß der Umsatz mit den Radikalen aus Toluol wiederum wesentlich höher war.

#### Verbindungsbildung mit Blei.

Zur Verwendung gelangte Blei „zur Analyse“ der Schering A.-G. Die apparative Anordnung blieb die gleiche wie beim Quecksilber. Wegen der zur Verdampfung genügender Bleimengen erforderlichen höheren Temperatur war es aber notwendig, den bis dahin aus gewöhnlichem Thüringer Glas bestehenden Kühlfinger des Metallvorratsgefäßes unbedingt durch einen solchen aus Quarz zu ersetzen. Die Aufarbeitung zur Titration erfolgte in derselben Weise wie bei den übrigen Versuchen.

In einem Vorversuch wurde zunächst das Benzol abgedunstet, der Rückstand mehrmals mit konz. Salpetersäure abgeraucht und dann mit dest. Wasser aufgenommen<sup>95)</sup>. Aus der Lösung fiel nach Zugabe von  $K_2Cr_2O_7$  ein gelber Niederschlag —  $PbCrO_4$ . Damit war erwiesen, daß bei den Versuchen tatsächlich eine bleihaltige organische Substanz entsteht.

Die Jodtitration der Pyrolyseprodukte ergab aber geringere Ausbeuten als beim Quecksilber. Bei den Versuchen mit Toluol lagen die Ergebnisse höher.

	bVgt. mm	T <sub>Ofen</sub> °	ccm $m/_{80}$ -Jod-Lsg.	
Hg + Benzol	50.5	975	2.21	(Vergleich)
Pb + Benzol	50.5	982	1.43	
Pb + Toluol	48.5	975	2.35	

<sup>95)</sup> Diese für den orientierenden Versuch angewandte Methode stammt mit kleinen Abänderungen von Th. v. Fellenberg, *Mitteil. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg.* **16**, 47/53 [1925].

Untersuchungen über die bei der thermischen Spaltung von Toluol entstehenden Radikale.

a) Reinigung und Analyse: Die Reaktionslösung wurde mit 0.3 g  $\text{HgBr}_2$ , d. h. einem auf Grund der Titration ausreichenden Überschuß zum R.  $\text{HgBr}$  umgesetzt, das Toluol abgedunstet und der Rückstand mit 30 ccm Ligroin gewaschen. Darauf wurde 1 Stde. Luft durchgesaugt, um das anhaftende Ligroin zu verdunsten. Dann folgte die Behandlung mit etwa 50 ccm 12-proz.  $\text{KBr}$ -Lösung bis zum Verschwinden der Quecksilberreaktion im Filtrat und anschließend das Herauslösen des anhaftenden Kaliumbromids mit dest. Wasser. Die Substanz wurde schließlich über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausb. durchschnittlich 0.3 g (bei den Benzolversuchen nur 50—90 mg).

Für die Analyse wurden die Produkte von mehreren ganz gleich verlaufenen Versuchen, insgesamt 1 g, aus 100 ccm absol. Alkohol umkrystallisiert. Ausb. 0.9 g schöne perlmutterartig glänzende Blättchen. Schmp. 117—118°. (Benzylquecksilberbromid: 119°)<sup>36)</sup>.

5.380 mg Sbst.: 4.513 mg  $\text{CO}_2$ , 1.017 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_7\text{H}_7\text{HgBr}$ . Ber. C 22.88, H 2.11. Gef. C 22.61, H 1.89.

Zum Vergleich sei hier die Analyse einer anderen Toluol-Versuchsreihe angeführt, für die eine etwas geringere Durchsatzgeschwindigkeit gewählt wurde.

3.944 mg Sbst. ergaben 3.293 mg  $\text{CO}_2$ , 0.827 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

Gef. C 22.77, H 2.35.

b) Entscheidung zwischen Benzyl und Toly: Schon bei der Jodierung zwecks Ausbeutermittlung wurde ein stark zu Tränen reizender Geruch festgestellt, der den Benzylhalogeniden eigentümlich ist.

Zur genauen Entscheidung wurde von der Feststellung Wedekinds ausgegangen, daß Benzyljodid wie die einfachen Alkyljodide mit tertiären Aminen quartäre Ammoniumsalze bildet, in deren wäßr. Lösungen das Jod als Ion nachweisbar ist. Es wurde zunächst die Kopplungsgeschwindigkeit der Benzylhalogenide mit Triäthylamin untersucht, da Wedekind keine quantitativen Versuche gemacht hat. Dabei zeigte sich, daß in Benzol-Lösung nur eine ganz langsame Reaktion eintritt, wobei das Jodid noch am schnellsten reagiert.

Menschutkin<sup>37)</sup> und Grimm<sup>38)</sup> beschreiben einige Substanzen, die diese Umsetzung beschleunigen sollen. Allerdings bemerken die Verfasser selbst dazu, daß ein Teil derselben in ihrer Wirkung unsicher sei, da sie sich nicht indifferent verhalten. Am besten geeignet schien eine etwa 97-proz. Aceton/Wasser-Mischung, die sich auch bei unseren Versuchen recht gut bewährte.

Nach der Vorschrift von M. Späth<sup>39)</sup> wurde eine größere Menge Benzyljodid präpariert. Eine aus Alkohol frisch<sup>40)</sup> umkrystallisierte Probe wurde zu einer 0.0492-mol. Lösung in Benzol aufgenommen. Vom Triäthylamin wurde eine 0.1-mol. Benzollösung bereitet.

<sup>36)</sup> Wolff, B. **46**, 65 [1913]; vergl. auch Fußn. 14.

<sup>37)</sup> Menschutkin, Fußn. 15. Von diesem auch die Vorschrift Aceton (14.5 Vol.) + Wasser (0.5 Vol.).

<sup>38)</sup> Grimm, Fußn. 15.

<sup>39)</sup> M. Späth, Monatsh. Chem. **34**, 1935 [1913].

<sup>40)</sup> Es empfiehlt sich, beim Arbeiten mit Benzyljodid stets kleine Mengen zu verwenden, die erst unmittelbar vor dem Versuch umkrystallisiert wurden. Benzyljodid zersetzt sich äußerst leicht, u. a. unter Abscheidung von Jod. Sehr nachteilig wirkt sich auch der niedrige Schmelzpunkt aus, so daß man nur unter Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln definierte Produkte erhält. Die im Handel erhältlichen Präparate ließen sich nicht verwenden, da es unmöglich war, aus der gelieferten roten Flüssigkeit ein festes Produkt zu isolieren.



1) Je 10 ccm der beiden Lösungen wurden zunächst ohne Aceton 2 Stdn. zusammen erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser ausgeschüttelt und die vereinigten wäbr. Auszüge mit viel verd. Salpetersäure angesäuert, um auch das überschüss. Amin als Nitrat zu binden. In der salpetersauren Lösung wurde das Halogenid mit  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{NH}_4\text{SCN}$  nach Volhard bestimmt.

Verbr. 3.37 ccm  $n_{20}\text{-AgNO}_3$ ; ber. 9.87 ccm. Umsatz: 34.2%.

2) Auf ähnliche Art wurde eine weitere Probe unter Zusatz von Aceton umgesetzt. 10 ccm  $\text{C}_7\text{H}_7\text{J}$ -Lösung + 15 ccm  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -Lsg. + 25 ccm Aceton.

Verbr. 8.85 ccm  $n_{20}\text{-AgNO}_3$ ; ber. 9.84 ccm. Umsatz 90.2%.

Die Möglichkeit, die Umsetzung ausschließlich in Aceton vorzunehmen, scheidet aus, da nach den am Benzylquecksilberbromid vorgenommenen Jodierungsversuchen Aceton mitreagiert. Es erübrigt sich daher, die zahlreichen Versuche mit Benzyljodid in Acetonlösung anzuführen.

Brauchbare Ergebnisse wurden, wie gesagt, in wasserhaltigem Aceton erzielt.

22 ccm 0.0488-mol. benzol.  $\text{C}_7\text{H}_7$ -Lösung wurden mit 0.5 ccm Triäthylamin, 29 ccm Aceton und 1 ccm Wasser unter Rückfluß 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Ausschütteln mit dest. Wasser wurde mit verd. Salpetersäure angesäuert und dann nach Volhard titriert.

Verbr. 21.35 ccm  $n_{20}\text{-AgNO}_3$ ; ber. 21.50 ccm. Umsatz 99.3%.

5.0 ccm 0.0488-mol. benzol.  $\text{C}_7\text{H}_7\text{J}$ -Lösung, 0.5 ccm  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , 20 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  und 20 ccm Aceton, umgesetzt wie oben, ergaben bei der Titration:

Verbr. 4.87 ccm  $n_{20}\text{-AgNO}_3$ ; ber. 4.88 ccm. Umsatz 99.8%.

Durch zahlreiche Versuche wurde ermittelt, daß zur quantitativen Jodierung des  $\text{C}_7\text{H}_7\text{HgBr}$  Beschleuniger nicht erforderlich sind. In der Siedehitze läuft der Prozeß vollkommen nach:  $\text{R.HgBr} + \text{J}_2 \rightarrow \text{RJ} + \text{HgBrJ}$ . Diese Feststellung ermöglichte folgendes Verfahren zur Klärung der Frage: Benzyl- oder Toly1-Verbindung? anzuwenden:

- 1) Jodierung des  $\text{R.HgBr}$  ohne Katalysator, wodurch ein Jod-Mehrverbrauch vermieden wird.
- 2) Abtrennung des  $\text{RJ}$  vom  $\text{HgBrJ}$  durch „Kälte destillation“ und
- 3) Umsetzung des völlig von  $\text{HgX}_2$  freien Destillates, das quantitativ das  $\text{RJ}$  enthält, mit Triäthylamin.

Die Jodierung wurde in einem kleinen Rundkolben mit eingeschlifftem kurzem Rückflußkühler vorgenommen. Das Jod wurde durch den Kühler zugegeben und öfters mit Benzol nachgespült.

Zur „Kälte destillation“ wurde die Reaktionslösung in ein Schlenk-Gefäß gebracht, das durch eine „Brücke“ mit einem zweiten gleichen Gefäß verbunden war<sup>41)</sup>. Dann wurde Gefäß I zunächst mit flüssiger Luft gekühlt, bis der Dampfdruck darin auf ein Minimum gesunken war (Wartezeit ungefähr 30 Min.). Hierauf wurde auch Gefäß II gekühlt und die ganze Apparatur durch die Ablassöffnung an Gefäß II mittels der Ölpumpe evakuiert. Nachdem dies geschehen war, wurde die Kühlung beider Gefäße aufgehoben, um das Produkt in I zunächst etwas auftauen zu lassen. Dann wurde wieder II gekühlt und I in lauwarmes Wasser getaucht. Am Ende der Destillation wurden zweckmäßig nochmals einige Kubikzentimeter Benzol zu dem in I zurückgebliebenen  $\text{HgBrJ}$  hinzugegeben, dieses aufgerührt und von neuem destilliert. Damit war die Gewähr gegeben, daß sämtliches Benzyljodid überging. Allerdings mußten zur restlosen Erfassung sämtliche Schliffe mit etwas Benzol abgespült werden, weil in dem Dichtungsmittel leicht etwas Benzyljodid haften blieb.

<sup>41)</sup> Sämtliche Verbindungen wurden durch Normalschliffe hergestellt. Die Schliffe und die beiden Ablasshähne an den Gefäßen wurden mit einem besonderen Dichtungsmittel behandelt, das gegen organische Lösungsmittel verhältnismäßig beständig ist.

Der Inhalt von II, der keine Spur von Quecksilberverbindungen enthielt, wurde nach dem Auftauen quantitativ in einen Rundkolben gespült, mit 1 ccm Triäthylamin, 50 ccm Aceton und 50 ccm Wasser versetzt und unter Rückfluß 4 Stdn. gekocht. Die Weiterverarbeitung erfolgte nach der oben angegebenen Vorschrift.

Für die Brauchbarkeit sei ein Beleg angeführt: 19.0 ccm 0.01-mol.  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HgBr$  wurden mit benzol. 0.0246-n. Jod-Lösung titriert. Verbr. 15.48 ccm (theoret. 15.47 ccm). Dann erfolgte die Umsetzung wie eben beschrieben und die Titration des Jodids nach Volhard.

Verbr. 3.76 ccm  $n_{20}$ - $AgNO_3$ ; ber. 3.80 ccm. Umsatz: 98.9%.

Es ist nicht unbedingt notwendig, nach der Umsetzung mit tertiärem Amin von der Benzolschicht zu trennen. Die Titration wird wegen der schwereren Durchmischung nur etwas unbequemer, ohne daß aber dadurch die Genauigkeit leidet. Trennt man dagegen vom Benzol ab, so empfiehlt es sich, eine kleine Menge wieder zuzusetzen — etwa 5 ccm —, so daß eine dünne Schicht auf der Lösung liegt. Damit wird erreicht, daß das beim Titrieren sich ausscheidende AgJ, das oft die genaue Beobachtung des Umschlagspunktes behindert, an der Grenzschicht Benzol/Wasser gesammelt wird.

Bestimmung des Benzylanteiles an dem durch Pyrolyse von Toluol dargestellten Alkylquecksilberhalogenid: 1) 0.0620 g wurden mit Benzol („Zur Mol-Gew.-Bestimmung“) zu 50 ccm gelöst und die Hälfte dieser Lösung (25.00 ccm  $m_{300}$ -R.  $HgBr$ ) mit benzol. 0.0245-n. Jod-Lösung titriert. Verbr. 6.80 ccm (theoret. 6.79 ccm). Nach der „Kälte-destillation“ und der Umsetzung mit Triäthylamin ergab die Titration mit 0.0485-n.  $AgNO_3$  einen Verbrauch von 1.72 ccm = 24.99 ccm  $m_{300}$ . 2) 20.0 ccm  $m_{300}$ -R.  $HgBr$  verbr. 5.44 ccm 0.0245-n. J (5.43 ccm theor.). Verbr. 0.0485-n.  $AgNO_3$  1.32 ccm entsprechend 19.95 ccm  $m_{300}$ .

Abschließend wurde noch festgestellt, daß *p*-Jod-toluol unter den genannten Bedingungen mit Triäthylamin überhaupt nicht reagiert.

#### Zusammenfassung.

Durch thermische Zersetzung von Benzol und Toluol — am besten bei Temperaturen zwischen 900° und 1100° und niederen Drucken von ungefähr 0.1—0.5 mm — lassen sich freie Radikale darstellen, die mit Metalldämpfen, Quecksilber, Arsen und Blei, reagieren. Die Ausbeute an derart gebildeten Metallorgano-Verbindungen ermittelt man zweckmäßig jodometrisch, wofür jeweils geeignete Methoden entwickelt wurden.

Platin und Kohlenstoff in der Reaktionszone erhöhen die Ausbeute an metallorganischen Verbindungen, dagegen wird diese von Eisen, Arsen und Wasserspuren mehr oder weniger herabgesetzt. Temperaturanstieg wirkt im allgemeinen positiv auf den Umsatz. Absinkende Strömungsgeschwindigkeit des Dampfes der organischen Komponente bewirkt eine gewisse Steigerung der Ausbeute innerhalb des untersuchten Bereiches. Im gleichen Sinne macht sich die Verwendung von Trägergas — in diesem Falle von Stickstoff — bemerkbar, das als Dreierstoßpartner und damit als Energieacceptor wirkt.

Die Reaktionsprodukte mit Quecksilberdampf wurden nach Umsetzung mit  $HgBr_2$  vorteilhaft als Alkylquecksilberbromide gefaßt. Bei den Benzolversuchen lassen die Mikroanalysen keine Rückschlüsse auf die Art des organischen Restes zu. Nur das mehrfach gefundene Atomquotientenverhältnis C:H = 6:9 deutet darauf hin, daß durch den bei der Pyrolyse abgespaltenen Wasserstoff die merkuriierten Phenylgruppen teilweise auch hydriert werden.

Die weit günstigeren Toluolveruche sprechen eindeutig für das Auftreten eines Radikals  $C_7H_7$ . Auf dem Wege über die Jodierung des isolierten Alkylquecksilberhalogenids und Bildung eines quartären Salzes mit Triäthylamin konnte der Nachweis geführt werden, daß bei der Pyrolyse des Toluols praktisch nur Benzylradikale gebildet werden.