

Die freie Base ist leicht löslich in Wasser, ebenso in Äther und Chloroform. Die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch und schmeckt schwach bitter. Mit essigsaurer Phenylhydrazinlösung färbt sie sich nicht.

Mit Pikrinsäure erhält man ein in Alkohol schwer lösliches, daraus in stark glänzenden Blättchen krystallisierendes Pikrat. Schmp. 202°.

0.1513 g Sbst.: 0.2369 g CO<sub>2</sub>, 0.0414 g H<sub>2</sub>O. — 0.1332 g Sbst.: 20.2 ccm N (15°, 716 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>3</sub> + 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.OH. Ber. C 42.7, H 2.8, N 17.3.

Gef. » 42.7, » 3.0, » 16.9.

Genf, Universitätslaboratorium.

## 7. Paul Wolff: Über das Quecksilber-dibenzyl.

[Aus dem Chem. Institut der Univers. Rostock.]

(Eingegangen am 4. Dezember 1912; mitgeteilt von A. Michaelis.)

Während Verbindungen des Quecksilbers mit aromatischen Radikalen seit Entdeckung des Quecksilber-diphenyls durch Dreher und Otto<sup>1)</sup> vielfach, namentlich von A. Michaelis<sup>2)</sup> und dessen Schülern, dargestellt und untersucht sind, war bis jetzt das Quecksilber-dibenzyl, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Hg, nicht bekannt. Versuche, die im hiesigen chemischen Institut angestellt wurden, es durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Natriumamalgam, sei es nach der Methode von Dreher und Otto, sei es nach der Methode zur Darstellung aliphatischer Quecksilberverbindungen durch Schütteln von Benzylchlorid und Essigester mit sehr niedrig-prozentigem Natriumamalgam, zu erhalten, führten immer nur zur Bildung von Dibenzyl. Die von Campiği am 13. November 1865 der Pariser Akademie der Wissenschaften eingereichte Notiz, daß es ihm gelungen sei, Quecksilber-dibenzyl als weiße, bei 200° schmelzende Nadeln zu erhalten, wie schon Dreher und Otto<sup>3)</sup> bemerken, kann nicht zutreffen, da das Quecksilber-dibenzyl ganz andere Eigenschaften besitzt. Ich habe es gelegentlich des Studiums von Verbindungen des Benzyls mit einigen Metallen und Metalloiden nach der Methode von Grignard erhalten, ähnlich wie von Pfeiffer und Truskier<sup>4)</sup> das Quecksilberdiphenyl gewonnen wurde.

<sup>1)</sup> A. 154, 93.

<sup>2)</sup> B. 28, 588 [1895].

<sup>3)</sup> A. 154, 175.

<sup>4)</sup> B. 37, 1127 [1904].

Zur Darstellung des Quecksilber-dibenzyls wurden 3.8 g Magnesium in Spänen mit 20 g Benzylchlorid und 130 g trockenem Äther übergossen, die Reaktion durch etwas Jod eingeleitet und nachdem sie beendet, unter häufigem Schütteln des Kolbens 21.4 g völlig trocknes, fein zerriebenes Quecksilberchlorid eingetragen. Nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wird der Kolbeninhalt mit Wasser versetzt und verdünnte Salzsäure, sowie eine größere Menge von Äther hinzugefügt, um alles gebildete Quecksilber-dibenzyl aufzunehmen. Die ätherische Lösung wird abfiltriert, von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt, getrocknet und dann die Hälfte des Äthers abdestilliert. Es scheidet sich nun nach kurzem Stehen das Quecksilber-dibenzyl in Krystallen aus, die abgesogen und durch Waschen mit Äther von gleichzeitig gebildetem Dibenzyl befreit werden. Zuletzt krystallisiert man das Quecksilber-dibenzyl aus heißem Alkohol um.

Zur Bestimmung des Quecksilbers wurde das Quecksilber-dibenzyl mit Kalk geglüht oder mit Eisessig im Rohr erhitzt und das in beiden Fällen abgeschiedene metallische Quecksilber mit Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet und gewogen.

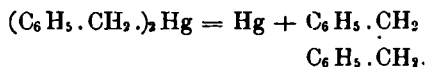
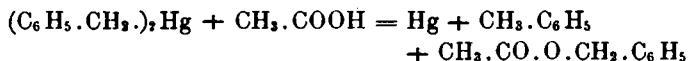
0.1304 g Sbst.: 0.2090 g CO<sub>2</sub>, 0.0524 g H<sub>2</sub>O. — 0.1882 g Sbst.: 0.3022 g CO<sub>2</sub>, 0.0754 g H<sub>2</sub>O. — 0.6110 g Sbst.: 0.3186 g Hg. — 0.6432 g Sbst.: 0.3358 g Hg.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>Hg. Ber. C 43.97, H 3.69, Hg 52.34.  
Gef. » 43.71, 43.79, » 4.49, 4.48, » 52.15, 52.20.

Das Quecksilber-dibenzyl, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Hg, krystallisiert in langen, spröden, glänzenden, weißen Nadeln, schmilzt bei 111° und löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol, schwer in Ligroin und Petroläther. Für sich über seinen Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt es leicht in Quecksilber und Dibenzyl. Erhitzt man 1 Mol. des Quecksilber-dibenzyls mit 1 Mol. Diäthyl-quecksilber in alkoholischer Lösung, so wird glatt ein Benzylrest durch Halogen ersetzt:



Mit Eisessig 2—3 Stunden auf 170° erhitzt, zerfällt das Quecksilber-dibenzyl in Quecksilber, Toluol, Benzyl-essigester und Dibenzyl:



*Quecksilber-monobenzyl-chlorid*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot Cl$  <sup>1)</sup>. Weiße, glänzende Blättchen. Schmp. 104°.

0.3202 g Sbst.: 0.1418 g AgCl.

$C_7H_7HgCl$ . Ber. Cl 10.86. Gef. Cl 10.96.

Die Verbindung schmilzt also viel niedriger als das Quecksilber-monophenyl-chlorid, dessen Schmelzpunkt bei 250° liegt. Während sich dieses leicht sublimieren läßt, zersetzt sich das Quecksilberbenzylchlorid beim Erhitzen völlig.

*Quecksilber-monobenzyl-bromid*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HgBr$ . Krystallisiert ebenfalls in Blättchen und schmilzt bei 119°.

0.3397 g Sbst.: 0.1716 g AgCl.

$C_7H_7HgBr$ . Ber. Br 21.54. Gef. Br 21.50.

*Quecksilber-monobenzyl-jodid*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HgJ$ . Glänzend weiße Blättchen. Schmp. 117°.

0.1566 g Sbst.: 0.0882 g AgJ.

$C_7H_7HgJ$ . Ber. J 30.36. Gef. J 30.44.

*Quecksilber-monobenzyl-cyanid*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HgCN$ . Quecksilbercyanid setzt sich erst durch Erhitzen im Rohr auf 180° mit dem Quecksilberdibenzyl in alkoholischer Lösung um. Das Quecksilberbenzylcyanid bildet weiße, sehr weiche, feine Nadeln, die leicht elektrisch werden, und schmilzt bei 124°.

0.1198 g Sbst.: 0.1332 g  $CO_2$ , 0.0281 g  $H_2O$ .

$C_8H_7NHg$ . Ber. C 30.27, H 2.22.

Gef. > 30.32, > 2.62.

*Quecksilber-monobenzyl-acetat*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Man erhält diese Verbindung leicht durch vorsichtiges Erhitzen von 2 g Quecksilberdibenzyl in alkoholischer Lösung mit 1.65 g essigsaurem Quecksilber. Beim langsamen Erkalten scheidet sie sich in langen, glänzenden, weißen Nadeln aus, die bei 126° schmelzen.

0.1556 g Sbst.: 0.1763 g  $CO_2$ , 0.0454 g  $H_2O$ .

$C_9H_{10}O_2Hg$ . Ber. C 30.85, H 2.88.

Gef. > 30.90, > 3.28.

Auch durch Umsetzung des Quecksilber-monobenzylchlorids mit essigsaurem Silber in alkoholischer Lösung kann man die Verbindung erhalten.

Die Untersuchung des Quecksilberdibenzyls wird fortgesetzt.

<sup>1)</sup> Vgl. Khotinsky und M. Melamed, B. 42, 3045 [1909].