

der Kohlenstoffaufnahme bei einfachen stöchiometrischen Verhältnissen festgestellt worden sind, kann man auch hier Verbindungen annehmen.

#### Zusammenfassung.

1. Molybdän- und Wolframcarbid ließen sich durch Behandeln der feinpulverigen Metalle mit Kohlenoxyd oder Methan-Wasserstoff-Gemischen herstellen. Dabei wurden Grenzen in der Kohlenstoffaufnahme gefunden, die einfachen stöchiometrischen Verhältnissen entsprechen.

2. Die Grenzwerte lagen beim Behandeln von Molybdän mit Kohlenoxyd bei  $\text{Mo}_2\text{C}$  (für  $600^\circ$  und  $1000^\circ$ ). Bei  $800^\circ$  schwankte die Zusammensetzung zwischen  $\text{MoC}$  und  $\text{Mo}_2\text{C}_3$ .

3. Wolfram wird bei  $1000^\circ$  durch Kohlenoxyd in das Carbid  $\text{W}_3\text{C}_4$ , bei  $800^\circ$  durch Methan-Wasserstoff (1:1) in das Carbid  $\text{WC}$  übergeführt.

4. Die Carbide entstehen auch, wenn man statt der Metalle die Trioxyde verwendet.

#### 206. Siegfried Hilpert und Gerhard Grüttner: Über die gegenseitige Verdrängung der Metalle aus ihren Phenyl-Verbindungen.

[Aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 30. April 1913.)

Abgesehen von einigen speziellen Reaktionen des Quecksilbers, kommen für die Darstellung metallorganischer Verbindungen nur zwei Wege in Betracht: entweder die direkte Herstellung der Metall-Kohlenstoff-Bindung durch Einwirkung der Alkyl- resp. Arylhalogenide auf Metalle, oder der indirekte Weg, indem man auf bereits vorhandene metallorganische Verbindungen andere Metalle oder ihre Halogenverbindungen einwirken läßt. Bei dieser indirekten Darstellung findet also eine gegenseitige Verdrängung der Metalle statt, und zwar ist die Reaktionsrichtung ganz davon abhängig, ob Halogen zugegen ist oder nicht. Es soll hier zunächst der letztere Fall betrachtet werden. Durch einfachen Austausch des Quecksilbers sind in der Alkylreihe die Derivate von Beryllium (?<sup>1</sup>), Magnesium<sup>2</sup>), Aluminium<sup>3</sup>), Zink<sup>4</sup>), in der Phenylreihe nur die von Magnesium<sup>5</sup>) und Aluminium<sup>6</sup>) dargestellt worden. Die Leichtigkeit, mit der das Quecksilber hier durch elektropositive Metalle verdrängt wird, legt den Gedanken nahe,

<sup>1</sup>) Cahours, J. 1873, 520 (?). <sup>2</sup>) Löhr, A. 261, 79 [1891].

<sup>3</sup>) Beilstein, III. Aufl., I., 1526 f. <sup>4</sup>) Beilstein, III. Aufl., I., 1522 ff.

<sup>5</sup>) Fleck, A. 276, 138 [1893].

<sup>6</sup>) Hilpert und Grüttner, B. 45, 2828 [1912].

daß die Spannungsreihe eine gewisse Rolle spielt, wenn es sich selbstverständlich auch nicht um typisch elektrochemische Reaktionen handelt.

Durch unsere Versuche wollten wir feststellen, ob sich die Metalle nach ihrer Neigung, in organische Bindung zu treten, in einer bestimmten Reihe anordnen lassen. Aus experimentellen Gründen beschränkten wir uns auf die Phenylverbindungen, zumal das nicht uninteressante Zink-diphenyl in der Literatur nicht beschrieben ist.

Diese Umsetzungen verlaufen nun nicht immer so einfach, daß das gebundene Metall durch das freie ausgeschieden wird, ohne mit diesem zu reagieren. Bei den relativ hohen Temperaturen, 200—350°, die bei diesen Umsetzungen herrschen, muß die Frage von Wichtigkeit sein, ob und in welcher Form sich die Metalle mit einander legieren. Eine einfache Übersicht lehrt zudem, daß nur verhältnismäßig niedrig schmelzende Metalle<sup>1)</sup> überhaupt Alkylverbindungen liefern. Tritt keine Reaktion zwischen den beiden Metallen ein, so kann die Umsetzung quantitativ vor sich gehen. Sinkt dagegen der Schmelzpunkt des resultierenden Metallgemisches unter die Reaktionstemperatur, so ist anzunehmen, daß der Grad der Umsetzung von dem Mengenverhältnis im metallischen Bodenkörper abhängig wird. Dasselbe gilt auch für den Fall, daß sich aus den geschmolzenen Legierungen feste Lösungen oder Verbindungen bilden.

Am einfachsten verlaufen die Reaktionen zwischen Quecksilber-diphenyl und Magnesium, Aluminium und Zink. Die Einwirkung des Magnesiums geht unter so starker Wärmeentwicklung vor sich, daß ein Verkohlen der Substanz nur schwer vermieden werden kann. Die Bildung des Aluminium-triphenyls läuft, sobald die Reaktion einmal eingesetzt hat, ohne äußere Wärmezufuhr unter Aufsieden bis zu Ende. Dagegen erfordert die vollständige Umsetzung des Quecksilber-diphenyls mit Zink meist längeres Erhitzen in der Flamme. In allen Fällen verläuft die Reaktion jedoch quantitativ unter Verdrängung des Quecksilbers. Schwieriger war es, das Verhältnis zwischen Aluminium und Zink festzustellen, da merkwürdigerweise Aluminiummetall auf Zink-phenyl kaum einwirkt. Wir haben daher den Versuch in der Weise geleitet, daß beide Metalle gleichzeitig auf Quecksilber-phenyl unter Bedingungen

---

<sup>1)</sup> Im Widerspruch hierzu scheint die von Riche, J. 1856, 373, und von Cahours, A. 122, 70 [1862] beschriebene Verbindung des Wolframs  $\text{WO}(\text{CH}_3)_4\text{J}_2$  zu stehen. Wir haben ebenso wie Barrnet, Am. Soc. 21, 1013, diese Verbindung trotz mehrfacher Versuche nicht erhalten können. Da sich außerdem bei keinem der genannten Autoren eine Bestimmung oder nur ein Nachweis des vermeintlichen Wolframgehaltes findet, erscheint uns die Existenz der angegebenen Verbindung zweifelhaft.

einwirkten, die zur Bildung von Zink-diphenyl führen mußten, wenn dieses bei Gegenwart von Aluminium beständig war. Hierbei aber bildeten sich 99% Aluminium-triphenyl und nur 1% Zink-diphenyl. Demnach war es beim Aluminium nur die schützende Oxydhaut, welche die Reaktion im quecksilberfreien System verhinderte. Durch Magnesiummetall wurden sowohl Aluminium- wie Zink-phenyl unter Bildung von Magnesium-diphenyl vollständig zersetzt. Andererseits gelang es nie, Aluminium- und Magnesium-phenyl durch Erhitzen mit Quecksilber umzusetzen, so daß also ganz zweifellos diese 4 Metalle in der Reihe Mg, Al, Zn, Hg — entsprechend der Spannungsreihe zu ordnen sind.

Im Gegensatz zum Zink hat das sonst so nahe verwandte Cadmium nur geringe Neigung Organoverbindungen zu bilden. In der Alkylreihe hatte die Umsetzung des Metalles mit den Quecksilberderivaten nur zur Bildung von Kohlenwasserstoffen geführt. Die gleiche Reaktion mit Quecksilber-diphenyl ergab zwar die Bildung der Cadmiumverbindung, aber es gelang auf keine Weise, die Umsetzung quantitativ zu gestalten. Wir haben hier 2 Versuchsreihen durchgeführt.

Zunächst wurde die Abhängigkeit der Umsetzung von der Temperatur festgestellt. Dabei ergab sich, daß von 180° an die Bildungsgeschwindigkeit der Cadmiumverbindung stark zunimmt; ihre obere Grenze wird durch die beginnende Zersetzung des Reaktionsgemisches oberhalb 300° gesetzt. Dagegen ist die Reaktionsdauer nur von untergeordneter Bedeutung. Ferner erwies sich, daß die Menge des gebildeten Cadmium-diphenyls mit der Menge des angewandten Metalls zunahm, bis schließlich bei 10 Atomen Cadmium 51% der Phenylverbindung entstanden. Da es unmöglich war, in einer Operation noch mehr Metall anzuwenden, wurden die Versuche nun so geleitet, daß die Schmelze mehreremal hinter einander mit frischem Cadmium behandelt wurde, ein etwas umständliches Verfahren, da nur in trockenem Wasserstoff operiert werden konnte.

Wir gelangten schließlich bis zu einem Produkt mit 76% Cadmium-diphenyl. Dies war ausreichend, um die chemischen Eigenschaften festzustellen. Durch die Gesamtanalyse konnte die Zusammensetzung  $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  bewiesen werden. Es muß bemerkt werden, daß auch von den Alkylderivaten keines in reinem Zustand isoliert worden ist.

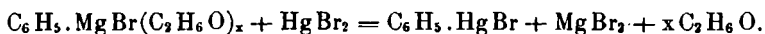
Bei der begrenzten Umsetzung des Cadmiums mit Quecksilberdiphenyl spielen jedenfalls die entstehenden Legierungen eine gewisse Rolle. Im flüssigen Zustand lösen sich die beiden Metalle gegenseitig unbegrenzt, und auch im festen Zustand ist nach dem Schmelzdiagramm nur eine kleine Mischungslücke vorhanden. Dadurch erklärt sich ohne weiteres, daß das Verhältnis der beiden entstehenden Phe-

nylverbindungen von dem Mengenverhältnis der Metalle abhängig wird; denn die Tension eines Metalles, in die Phenylverbindung einzuwandern, wird durch Lösung in einem anderen sicherlich herabgesetzt. Daß jedoch das Cadmium seinen Platz in der Reihe hinter dem Quecksilber einnimmt, geht daraus hervor, daß man 75-prozentiges Cadmiumdiphenyl durch Erhitzen mit dem 10-fachen der berechneten Menge Quecksilber quantitativ in Quecksilber-diphenyl zurückverwandeln kann. In gleicher Weise wurde das Gemisch von 75 % Cadmiumdiphenyl und 25 % Quecksilber-diphenyl durch Zink vollständig zersetzt.

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigte die Umsetzung zwischen Quecksilber-diphenyl und Wismut und umgekehrt. Beim Erhitzen mit dem 9-fachen der berechneten Menge Wismutmetall erhielten wir ein Produkt von 41-proz. Wismut- und 57-proz. Quecksilberverbindung. Als wir umgekehrt 9 At. Quecksilber auf 1 Mol. Wismut-triphenyl einwirken ließen, ging die Umsetzung nur bis zur Bildung von 25 % der Quecksilberverbindung. Der umständlichen analytischen Untersuchung wegen haben wir auf eine Fortsetzung dieser Versuchsreihe verzichtet. Die Analogie mit dem Cadmium beruht sicherlich teilweise auf dem Verhalten der metallischen Bodenkörper, die bei dieser Reaktion gleichfalls meist geschmolzen sind. Immerhin kann man aus den Versuchen entnehmen, daß die Tendenz der Bildung von Phenylverbindungen beim Wismut größer ist als beim Cadmium, was also der Stellung der beiden Metalle in der Spannungsreihe keineswegs entspricht. Dagegen kann man unbedenklich das Wismut vor das Quecksilber setzen, so daß nur die Stellung des Cadmiums gegenüber der Spannungsreihe verschoben ist. Während die bisher besprochenen Metalle in der Beziehung des gegenseitigen Austausches standen, fällt diese bei den Derivaten von Blei und Zinn vollkommen weg. Es reagieren weder beide Metalle irgendwie mit Quecksilber-phenyl, noch sind sie durch irgend ein anderes Metall auszufällen. So kann man z. B. Zinn- oder Blei-tetraphenyl längere Zeit mit Magnesium bis zur Selbstzersetzung erhitzen ohne Spur einer Einwirkung. Beide Metalle bilden demnach eine Gruppe für sich, und vielleicht beruht ihre eigentümliche Stellung auf dem vierwertigen Zustand. Der Übergang von zwei- zu dreiwertigen Metallen bietet dagegen keinerlei Schwierigkeit.

Wie schon oben erwähnt, wird der Reaktionsverlauf durch die Gegenwart von Halogen vollkommen verändert. So dienen jetzt die Magnesium-halogenalkyle zur Darstellung der Verbindungen weniger elektropositiver Metalle, so z. B. für Zinn, Blei und besonders für Quecksilber. Bei diesen Reaktionen kommt lediglich die größere Verwandtschaft des Magnesiums zu den Halogenen zum Ausdruck.

Wir haben hier die Bildung des Quecksilberdiphenyls genauer untersucht. Wenn man die ätherische Lösung von Phenyl-magnesiumbromid mit einem geringen Überschuß von festem Quecksilberbromid schüttelt und einige Zeit kocht, so findet die Umsetzung quantitativ statt nach folgender Gleichung:



Hierbei bildet sich jedenfalls kein Additionsprodukt, das erst durch Wasser zerstört werden muß. Der Niederschlag besteht direkt aus reinem Phenyl-quecksilberbromid. Es wird demnach auch die Ätherbindung des Phenyl-magnesiumbromids bei der Reaktion glatt gelöst. Erst aus dem primär gebildeten Phenyl-quecksilberbromid entsteht durch Reaktion mit überschüssiger Magnesiumverbindung das Quecksilber-diphenyl, und diese Reaktion geht mit der relativ schlechten Ausbeute bis höchstens 40 % vor sich. Wir haben diese Umsetzung auch auf die Naphthalinreihe ausgedehnt und in gleicher Weise Quecksilber-naphthylbromid in guter Ausbeute herstellen können. Dagegen ließ sich dieses auch durch einen großen Überschuß der Magnesiumverbindung nur in geringen Mengen in das Dinaphthyl-Derivat überführen.

Ebenso reagiert wasserfreies Cadmiumchlorid mit Magnesiumphenyl- oder -naphthylbromid unter Bildung organisch gebundenen Cadmiums. Da aber das Produkt in Äther leicht löslich ist und durch Wasser zersetzt wird, ist eine Isolierung analog den Quecksilberderivaten nicht möglich.

Wir wollen hier noch darauf hinweisen, daß die Empfindlichkeit der Phenylverbindungen gegen Luft und Wasser mit steigendem Atomgewicht und steigendem elektronegativen Charakter abnimmt. So ist Cadmium-diphenyl weniger empfindlich als die Zinkverbindung. Blei und Zinn sind in den organischen Verbindungen vierwertig; in ihrer Neigung, vierwertige Ionen in Lösung zu senden, kann man sie in der Spannungsreihe etwa dem Silber gleich setzen; daher auch die Beständigkeit ihrer organischen Derivate. Die gleiche Erscheinung bei den elektropositiveren Metallen Wismut und Thallium hängt wohl mit dem hohen Atomgewicht zusammen.

Anhang: Über die Phenyl-Verbindungen der Alkalimetalle.

Natriumphenyl wurde von Acree (C. 1903, II, 195) durch Einwirkung von Natriummetall auf eine Benzollösung von Quecksilberdiphenyl als unlösliches, hellbraunes Pulver erhalten, während Quecksilber und überschüssiges Natrium sich zu einem Amalgam vereinigt haben sollen. Die Wiederholung dieses Versuches ist uns nicht gelungen. Wir verwandten Lithium, Natrium, Kalium einerseits, Quecksilber- und Zink-diphenyl anderer-

seits, und arbeiteten mit und ohne Lösungsmittel. Die Erscheinungen waren stets fast gleich. In rascher Umsetzung, deren Lebhaftigkeit mit dem Atomgewicht des Alkalimetalls zunahm, bildeten sich unlösliche, unschmelzbare, dunkle Produkte. Dabei haben wir niemals die Abscheidung von Quecksilber oder einer Legierung bemerkt. Bei der Einwirkung von Kalium auf Quecksilber-diphenyl wählten wir das Mengenverhältnis so, daß ein bei 95° schmelzendes Amalgam hätte entstehen müssen. Obwohl wir die Temperatur auf 160° steigerten, konnten wir keine geschmolzenen Produkte beobachten. Das Reaktionsgemisch bestand aus der Suspension eines dunklen, unschmelzbaren Pulvers. Erst bei der Umsetzung mit Wasser beobachteten wir die Abscheidung von Quecksilber und Amalgam. Wir glauben daher nicht, daß die Reaktion in der von Acree angenommenen einfachen Weise verläuft, sondern die Erscheinungen sprechen eher für das Vorhandensein von Additionsprodukten. Ebenso wenig konnten die quantitativen Umsetzungen mit Kohlensäure und Chloroform verwirklicht werden.

### Experimentelles.

#### Magnesium und Quecksilber-diphenyl.

Zu den Angaben von Fleck<sup>1)</sup> haben wir nur Folgendes hinzuzufügen: An trockner Luft entzündet sich Magnesium-diphenyl nicht von selbst, wohl aber sofort beim Anhauchen. In absolutem Äther ist es merklich löslich. Magnesium-diphenyl wurde unter Wasserstoff mit absolutem Äther ausgekocht und die filtrierte Lösung bei nicht über 5° durch Absaugen eingedampft. Es krystallisierten wasserhelle, federförmige Nadeln. Als das Glas mit der Hand erwärmt wurde, schmolzen die Krystalle und gingen im gleichen Augenblick in die amorphe, ätherfreie Verbindung über. Die ätherhaltigen Krystalle sind in Benzol leicht löslich. Hierdurch erklärt sich die auch von Fleck beobachtete Erscheinung, daß Magnesium-diphenyl zwar in Benzol unlöslich und in Äther sehr schwer löslich ist, dagegen von einem Äther-Benzolgemisch reichliche Mengen der Verbindung aufgenommen werden<sup>2)</sup>.

Über Aluminium und Quecksilber-diphenyl vergleiche Hilpert und Grüttner, B. 45, 2828 [1912].

#### Zink und Quecksilber-diphenyl.

##### Darstellung von Zink-diphenyl.

10 g Quecksilber-diphenyl wurden über 7.5 g geraspelttem Zink (4 At.) in trockenem Wasserstoff geschmolzen. Bei vorsichtigem Erhitzen verlief die

<sup>1)</sup> A. 276, 138 [1893].

<sup>2)</sup> Wir haben auch bei den halogenfreien Phenylverbindungen von Magnesium, Aluminium und Zink allerdings sehr leicht zersetzliche Ätheradditionsprodukte beobachtet, die wir noch weiter untersuchen wollen.

Einwirkung, deren Beginn an einer Trübung der Schmelze durch geringe Mengen ausgeschiedenen Zinkhydroxyds zu erkennen war, regelmäßig und langsam. Die auftretende erhebliche Wärmetönung genügte nicht, um die Masse von selbst zum Sieden zu bringen. Wir erhitzen bis zum eben beginnenden Sieden und erhielten die Schmelze einige Zeit bei dieser Temperatur. Starkes Sieden ist unbedingt zu vermeiden, da man sonst ein unreines Produkt erhält. Nach 2 Minuten war die Reaktion beendet. Das Zink war teilweise amalgamiert und zusammengeschmolzen. Die Schmelze erstarrte beim Erkalten schön krystallinisch zu rosettenförmig vereinigten Spießen und bestand aus reinem Zink-diphenyl. Die Krystalle schmolzen scharf bei  $105^{\circ}$  uncorr. Das Reaktionsprodukt wurde vom überschüssigen Metall abgegossen und einer Zinkbestimmung unterworfen. Zu diesem Zwecke wurde eine gewogene Probe sehr vorsichtig mit eiskalter, 2-proz. Essigsäure versetzt und das Zink in gewohnter Weise als Zinksulfid gefällt.

0.6021 g Sbst.: 0.2227 g ZnO.

$(C_6H_5)_2Zn$ . Ber. Zn 29.79. Gef. Zn 29.71.

Das Produkt war rein. Zur weiteren Identifizierung wurde die Schmelze in heißem Benzol gelöst und durch Asbest filtriert. Sämtliche Operationen wurden selbstverständlich unter vollständigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit im trocknen Wasserstoffstrom ausgeführt. Beim Erkalten krystallisierte die Verbindung in feinen, weißen Nadeln, die abgesaugt, zweimal mit Petroläther gewaschen und im Vakuum in einer Wasserstoffatmosphäre bei  $80^{\circ}$  getrocknet wurden. Die Nadeln schmolzen unter Wasserstoff bei  $105-106^{\circ}$  uncorr. zu einer farblosen Flüssigkeit, hatten also denselben Schmelzpunkt wie die ursprüngliche Substanz.

0.1679 g Sbst.: 0.3990 g  $CO_2$ , 0.0716 g  $H_2O$ . — 0.5161 g Sbst.: 0.1909 g ZnO.

$(C_6H_5)_2Zn$ . Ber. C 65.61, H 4.59, Zn 29.79.

Gef. » 64.81, » 4.77, » 29.72.

Zink-diphenyl ist zwar sehr empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit, aber nicht selbstentzündlich. Mit Wasser zersetzt es sich augenblicklich in Zinkhydroxyd und Benzol, in trockner Luft in Zinkoxyd und Diphenyl; deshalb enthält das Präparat öfters Diphenyl, wenn der Apparat nicht völlig luftfrei war. Mit rauchender Salpetersäure erfolgt heftige Reaktion unter Entflammung. In Wasserstoff siedet Zink-diphenyl unter gewöhnlichem Druck zwischen  $280^{\circ}$  und  $285^{\circ}$  uncorr. anfangs unter geringer Zersetzung; nach etwa 5 Minuten beginnt eine graue Abscheidung. Zink-diphenyl ist leicht löslich in Benzol und absolutem Äther, schwer in Petroläther. In Chloroform löst es sich unter starker Erwärmung. Zersetzt man das Reaktionsprodukt mit verdünnter Salpetersäure, so enthält die wäßrige Lösung viel Chlorion. Aus der Chloroformlösung konnten wir eine

reichliche Menge schöner Tafeln des Triphenyl-methans isolieren und durch die Rosanilin-Probe identifizieren.

Benzolische Zinkdiphenyl-Lösung entfärbt schon in der Kälte rasch und vollständig benzolische Jodlösung, und zwar werden etwas über 2 Atome Jod sofort aufgenommen. Das entstehende  $C_6H_5 \cdot ZnJ$  reagiert auch in der Hitze nur langsam und unregelmäßig mit überschüssigem Jod, so daß es nicht möglich war Zinkdiphenyl mit Jod zu titrieren.

Erhitzt man Zinkdiphenyl über viel metallischem Quecksilber (15 At.) 10 Minuten lang bis zum eben beginnenden Sieden, so bildet sich Quecksilber-diphenyl nur spurenweise. Die Reaktion ist also nicht umkehrbar.

Reichliche Mengen Phenylzinkverbindungen entstehen auch beim 24-stündigen Erhitzen von Brombenzol über geraspeltem Zink auf 250°.

Die Umsetzungen zwischen Magnesium und Aluminium-triphenyl, Magnesium und Zink-diphenyl, Zink + Aluminium und Quecksilber-diphenyl wurden in der Weise ausgeführt, daß je 5 g Phenylverbindung mit je 4 At. Metall im Wasserstoffstrom bis zur Beendigung der Reaktion erhitzt wurden. Die Ergebnisse sind bereits im ersten Teil erwähnt.

#### Einwirkung von Quecksilber-diphenyl auf Cadmium.

Erhitzt man Quecksilber-diphenyl über Cadmiumblech-Schnitzeln im trocknen Wasserstoffstrome, so beginnt bei 175° die Einwirkung, die sich durch das Auftreten einiger leichter Flocken in der sonst klaren Schmelze bemerkbar macht. Die Flocken bestehen wohl aus Cadmiumhydroxyd und rühren von der nie absolut auszuschließenden Feuchtigkeit her. Erhitzt man die Schmelze jetzt höher, so färbt sie sich langsam gelb infolge geringer Oxydation durch die letzten Spuren von Sauerstoff, gleichzeitig verschwinden die Flocken. Die Oberfläche des Cadmiumbleches zeigt sich stark angegriffen und allenthalben mit Runzeln und Blasen bedeckt. Die klar gewordene Schmelze wird beim weiteren Erhitzen rasch wieder getrübt durch einen feinpulverigen, grauen Niederschlag, der aber kein Cadmiummetall ist. Kurz darauf gerät die Schmelze ins Sieden, und das Cadmiumblech schmilzt zu einem Klumpen zusammen, während der Niederschlag, ohne sich zusammenzuballen, in der Schmelze suspendiert bleibt. Obige Erscheinungen traten in der angegebenen Reihenfolge auf, wenn nicht über 10 g Quecksilber-diphenyl in einem Reagensrohr mit offener Flamme ziemlich rasch, aber unter sorgfältiger Vermeidung von Überhitzung erwärmt wurden. Erhitzt man dagegen langsam im Paraffinbad nur bis 180°, so treten auch schon bei dieser Temperatur nach längerer Zeit dieselben Erscheinungen auf. Das Cadmiumblech schmilzt natürlich nicht.

Das Reaktionsprodukt untersuchten wir folgendermaßen: Nach dem Erkalten wurde die Schmelze, unter Vermeidung von Luftzutritt, vollständig in soviel warmem Benzol gelöst, daß sich auch beim Ab-



kühlen auf  $5^{\circ}$  nichts ausschied. Eine so verdünnte, kalte Lösung kann nach unseren Erfahrungen ohne weitergehende Zersetzung einige Minuten mit Luft in Berührung bleiben. Die Lösung wurde nun rasch in einen mit kalter 2-prozentiger Schwefelsäure gefüllten Scheidetrichter filtriert und einmal mit absolutem Benzol nachgespült. Der ganze Prozeß dauerte nur 30 Sekunden, weshalb wir annehmen können, die Flüssigkeit so gut wie unzersetzt durch das Filter gebracht zu haben. Im Scheidetrichter färbte sich die Lösung je nach dem Cadmiumgehalt braungelb bis rotbraun und schied an der Berührungszone weiße Flocken von Cadmiumhydroxyd aus. Beim Durchschütteln wurden beide Flüssigkeiten klar und farblos. Das gesamte in der Lösung vorhanden gewesene Cadmium-diphenyl befand sich jetzt in der wäßrigen Schicht, da alle cadmium-organischen Verbindungen durch Wasser quantitativ gespalten werden. Quecksilber-diphenyl und etwaiges Diphenyl blieben dagegen unangegriffen im Benzol.

Aus der wäßrigen Schicht wurde das Cadmium als Sulfid gefällt und nach Überföhren in Sulfat gewogen.

Die Benzollösung wurde ebenfalls zur Trockne gedampft und der gewogene Rückstand in möglichst wenig absolutem Alkohol heiß gelöst und mit rauchender Salzsäure unter Zusatz von 5 g Chlornatrium 3 Minuten zur Spaltung des Quecksilber-diphenyls gekocht. Die Lösung wurde verdünnt und filtriert. Ein etwaiger Rückstand bestand aus Diphenyl. Im Filtrat wurde Quecksilber in gewohnter Weise bestimmt. Durch Vergleich der absoluten Werte von Cadmium, Quecksilber und eventuell Diphenyl konnte die prozentuale Zusammensetzung des nicht gewogenen Reaktionsproduktes berechnet werden.

Zuerst untersuchten wir die Abhängigkeit der Reaktion von Temperatur und Erhitzungsdauer. Zur Anwendung kamen stets: 3 g Quecksilber-diphenyl, 5 g Cadmium (5 At.):

Temperatur	Erhitzungsdauer	Cd (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> %	Hg (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> %	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> %
180°	bis zum Auftreten der ersten Flocken	Spuren	100	—
180°	4 Stunden	1	99	—
180°	10 »	1	99	—
195°	4 »	2	98	—
bis zur Wiederauflösung des 1. Niederschlages	{ — 6 Stunden	12 15	88 85	— —
bis zum beginnenden Sieden	{ 10 Sekunden 3 Minuten	35 33	65 61	Spuren 6

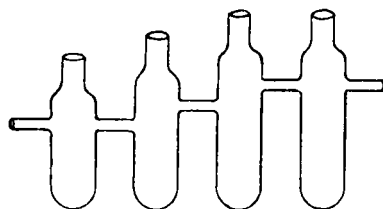
Da sich bei vielstündigem Erhitzen auf niedere Temperaturen außerdem an den kälteren Teilen des Rohres eine eigentümliche Zersetzung unter Schwarzfärbung bemerkbar macht, ist die beste Art, eine gute Ausbeute an Cadmiumdiphenyl zu erhalten, möglichst rasches Erhitzen bis zum Siedepunkt und nur ganz kurzes Verweilen bei dieser Temperatur.

Wir haben auch die Abhängigkeit der Umsetzung von der Menge des verwendeten Cadmiumbleches untersucht:

Angewandt wurden je 3 g Quecksilber-diphenyl und mit offener Flamme 10 Sekunden zum eben beginnenden Sieden erhitzt.

Cd Atome	Cd (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> %	Hg (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> %
1	9	91
2	20	80
3	27	73
5	35	65
10	51	49

Mehr als 10 At. Cadmium auf einmal einwirken zu lassen, ist nicht möglich, da es Schwierigkeiten bietet, die große Menge Metall in ausreichende Berührung mit der Schmelze zu bringen.



M = 1:5.

Um dies zu ermöglichen, verwandten wir beistehend skizzierten Apparat. Jede Röhre wurde mit 40 g geschnitztem Cadmiumblech beschickt, in die erste außerdem 12 g Quecksilberdiphenyl gegeben. Auf das letzte Rohr war ein Scheidetrichter gasdicht aufgesetzt. Der ganze Apparat wurde mit absolut trockenem Wasserstoff gefüllt und die erste Röhre in der oben beschriebenen Weise erhitzt, bis das Optimum der Reaktion erreicht war. Dann wurde die Schmelze durch Neigen des Apparates in das zweite Rohr überführt und dort von neuem in derselben Weise erhitzt. Dies wurde im ganzen viermal wiederholt. Infolge mechanischen Anhaftens der Schmelze am Metall entstanden große Verluste. Es gelang meist nur 3–4 g Endreaktionsprodukt zu erhalten.

Die Verarbeitung des Reaktionsproduktes geschah in folgender Weise: Zunächst wurde der Apparat unter Vermeidung von Luftzutritt mit einem Asbestfilter verbunden; dann ließen wir durch den Scheidetrichter über Natrium getrocknetes Benzol fließen und brachten die gesamte Schmelze durch Erhitzen in Lösung. Die Lösung wurde dann rasch durch das Asbestfilter in ein weites Reagensrohr gesaugt und dort abgekühlt. Während der ganzen Operation wurde jede Spur von Luft und Feuchtigkeit peinlichst ausgeschlossen. Aus der Lösung krystallisierten lange, farblose Prismen, die nach dreistündigem

Stehen abgesaugt, einmal mit Benzol, zweimal mit Petroläther gewaschen und im Vakuum in Wasserstoff bei 80° getrocknet wurden. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.2049 g Sbst.: 0.3750 g CO<sub>2</sub>, 0.0663 g H<sub>2</sub>O. — 0.9566 g Sbst.: 0.5690 g CdSO<sub>4</sub>. — 1.3814 g Sbst.: 0.2304 g HgS.

C 49.92, H 3.62, Hg 14.37, Cd 32.07.

Berechnet man aus dem Metallgehalt den Gehalt an Phenylverbindungen unter Zugrundelegung der Formel Cd(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, so erhält man:

Hg(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	. . . . .	25.4 %
Cd(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	. . . . .	76.0 »
Summa	. .	101.4 %.

was in guter Übereinstimmung mit dem Kohlenstoff-Wasserstoff-Gehalt steht.

Die Genauigkeit des Resultats ist ausreichend, um das Bestehen eines Cadmium-diphenyls von der Zusammensetzung Cd(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> zu beweisen.

Das Cadmium-diphenyl krystallisiert allem Anscheine nach isomorph mit dem Quecksilber-diphenyl, wenigstens gelang es auch durch sechsmaliges Umkrystallisieren aus Benzol nicht, das Gemisch zu trennen. Der Cadmiumgehalt der einzelnen Fraktionen schwankte um weniger als 3 %. In trockenem Zustande ist Cadmium-diphenyl recht beständig. Im Vakuumexsiccator tritt erst nach etwa 1 Stunde Gelbfärbung ein. Die benzolischen Lösungen sind dagegen in der Wärme sehr empfindlich. Beim Durchleiten eines trocknen Luftstroms färben sie sich durch Oxydation bald gelb bis rotbraun; allmählich fällt ein flockiger, rotbrauner Körper aus. Mit Wasser werden die braunen Lösungen entfärbt, und es fällt Cadmiumhydroxyd aus. Eine benzolische Lösung von Cadmium-diphenyl entfärbt schon in der Kälte rasch Jodlösung.

Erhitzt man das Gemenge von Cadmium-diphenyl und Quecksilber-diphenyl über viel metallischem Quecksilber (10 At.), so verläuft die Reaktion umgekehrt: es wird quantitativ Quecksilber-diphenyl zurückgebildet. Erhitzt man das Gemenge über Zink, so wird schon durch einen geringen Überschuß (1.5 At.) das gesamte Cadmium und Quecksilber gefällt. Es hinterbleibt reines Zink-diphenyl.

#### Wismut und Quecksilber-diphenyl.

3 g Quecksilber-diphenyl wurden über 10 g Wismut (9 At.) im Wasserstoffstrom 10 Minuten lang auf 250° erhitzt, die Schmelze in Xylol gelöst, filtriert und vollständig zur Trockne gedampft. Die Kry-  
stalle wurden durch 12-stündiges Erhitzen auf 150° mit rauchender Salzsäure gespalten und in der Lösung Quecksilber und Wismut in

gewohnter Weise bestimmt. Zusammensetzung:  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  41 %,  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  57 %,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  2 %.

### Quecksilber und Wismut-triphenyl.

2 g Wismut-triphenyl wurden über 14 g Quecksilber (9 At.) 10 Minuten lang auf  $250^\circ$  erhitzt und das Produkt wie oben behandelt. Zusammensetzung:  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  74 %;  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  24 %;  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  2 %.

Die Versuche mit Blei und Zinn gegen Quecksilber-diphenyl, sowie Quecksilber und Magnesium gegen Blei- und Zinn-tetraphenyl wurden in der Weise geleitet, daß je 5 g Phenylverbindung mit 5 At. des Metalls so hoch es ohne Selbstersetzung möglich war, bis zu 50 Stunden erhitzt wurden. Eine Umsetzung war in keinem Falle nachweisbar.

### Die Einwirkung von Quecksilberbromid auf Phenyl-magnesiumbromid.

#### Darstellung von Phenyl-quecksilberbromid.

Zu 28.7 g Phenyl-magnesiumbromid in 100 g Äther wurden unter starkem Umschütteln in kleinen Portionen 72 g Quecksilberbromid (1.25 Mol.) eingetragen und das Gemisch 4 Stdn. lang möglichst stark gekocht. Dann wurde abgekühlt, der Äther, der kein Phenyl-magnesiumbromid mehr enthielt abgegossen, der Rückstand dreimal mit 1-prozentiger Salzsäure ausgekocht, um alles überschüssige Quecksilberbromid zu entfernen, dann gründlich mit heißem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und bei  $100^\circ$  getrocknet. Ausbeute an Rohprodukt: 56 g = 98 % der Theorie. Das Rohprodukt wurde aus Pyridin umkrystallisiert.

Das Phenyl-quecksilberbromid krystallisierte in glänzenden Blättchen vom Schmp.  $275^\circ$ , die sich unter dem Mikroskop als einheitlich erwiesen. Die Mutterlauge wurde in der Siedehitze mit Wasser versetzt und ergab eine zweite Krystallisation gleicher Reinheit. Gesamtausbeute: 53 g = 93 % der Theorie.

### Die Einwirkung von Quecksilberbromid auf $\alpha$ -Naphthyl-magnesiumbromid.

Zu 22.3 g Naphthyl-magnesiumbromid in 100 g Äther wurden unter starkem Schütteln in kleinen Portionen 43 g Quecksilberbromid (125 % der Theorie) gegeben. Behandlung genau wie oben. Das Rohprodukt aus Pyridin umkrystallisiert. Ausbeute an reinem Produkt: 30 g = 75 % der Theorie, glänzende zugespitzte Blättchen vom Schmp.  $202^\circ$  (Literatur:  $196^\circ$ )<sup>1)</sup>.

0.2347 g Stbst.: 0.1332 g  $\text{HgS}$  (Carius).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{HgBr}$ . Ber. Hg 49.14. Gef. Hg 43.90.

<sup>1)</sup> Otto, J. pr. [2] 1, 185.

Quecksilber-naphthylbromid ist sehr leicht löslich in Anilin, woraus größere Mengen am zweckmäßigsten umkrystallisiert werden.

Diese Methode ist also zur Darstellung von Quecksilber-naphthylbromid sehr geeignet. Ohne Zweifel würde sich durch längeres Erhitzen die Ausbeute noch steigern lassen<sup>1)</sup>.

## 207. J. Zaleski: Untersuchungen über den Blutfarbstoff. Die Magnesium-Verbindung des Mesoporphyrins.

[Aus dem Chem. Labor. des Medizin. Instituts für Frauen in St. Petersburg.]

(Eingegangen am 28. April 1913.)

Die Abhandlung von R. Willstätter und Forsén: Über Einführung des Magnesiums in die Derivate des Chlorophylls<sup>2)</sup>, veranlaßt mich, die Resultate meiner noch nicht vollkommen abgeschlossenen Versuche zu veröffentlichen, die fast dieselbe Frage betreffen. Ich war bestrebt, in die aus Blutfarbstoff erhaltenen Porphyrine Magnesium einzuführen; da von den beiden gegenwärtig bekannten Porphyrinen, dem Hämato- und Mesoporphyrin, das letztere eine ausgeprägtere Krystallisationsfähigkeit besitzt, die sich an seinen Estern und Metallverbindungen offenbart, so habe ich meine Versuche mit Mesoporphyrin angestellt. Alle Verfahren, vermittels welcher Mesoporphyrin oder seine Ester mit Metallen, wie Zink, Kupfer, Eisen und Mangan in Verbindung gebracht werden, geben für Magnesium keine positiven Resultate, so daß ich unter dem Einfluß der Arbeiten von B. Oddo<sup>3)</sup> für den gegebenen Zweck die Grignardsche Reaktion benutzte. Da salzsaures und freies Mesoporphyrin in Äther unlöslich ist, so kamen für mich die Ester, oder richtiger gesagt, nur die Äthylester in Betracht, da der Methylester in Äther auch sehr wenig löslich ist. Die Darstellung erfolgte in folgender Weise.

In einem kleinen Kolben mit Rückflußkühler wurde ein Gemisch von 1 g Blutfarbstoff mit 1 g Magnesiumspänen und 8—10 g Jodmethyl bezw. -äthyl in 150—200 ccm absolutem Äther erwärmt. Zum Einleiten der Reaktion kann ein kleines Stückchen Jod zugesetzt werden. Schon nach 10 Minuten ist eine Farbenänderung des Kolbeninhalts bemerkbar; an den Kolbenwänden beginnen sich geringe Mengen von Krystallen einer jodhaltigen Verbindung abzusetzen. Die Ätherlösung,

<sup>1)</sup> Bei neuerlichen Versuchen haben wir die Ausbeute an Reinprodukt auf 88 % der Theorie steigern können.

<sup>2)</sup> A. 396, 180 [1913].

<sup>3)</sup> Seine Referate im Chem. Zentralbl.