

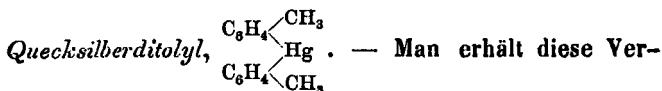
zustellen. Ich möchte aber noch hervorheben, daß auch für die Charakteristik der Propionsäure und die chemischen Umsetzungen, welche diese Säure zu erleiden im Stande ist, neue Gesichtspunkte sich ergeben, die eine Anzahl interessanter Derivate derselben voraussehen lassen.

Die Arbeiten, welche diesen Abhandlungen zu Grunde liegen, wurden theils zu Gent, theils zu Bonn in den Laboratorien ausgeführt, welche unter Leitung des Herrn Professor Kekulé standen. Mein hochgeschätzter und berühmter Lehrer hat sein Interesse an vorliegenden Untersuchungen in vielfacher Weise an den Tag gelegt, und seine Anregung hat einen nicht zu verkennenden Einfluss auf dieselben ausgeübt. Möge es mir vergönnt sein, ihm hier meine bleibende Dankbarkeit dafür auszusprechen.

## Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

### 69) Ueber Quecksilberditolyl;

von *Eugen Dreher* und *Robert Otto*.



bindung in analoger Weise wie das Quecksilberdiphenyl durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Bromtoluol ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}-\text{CH}_3$ ; Siedepunkt 182 bis 183° \*), am Besten bei

\*) Hübner und Wallach haben neuerdings (Ztschr. für Chemie N. F. V, 138) angegeben, daß in dem durch Einwirkung von

gleichzeitiger Gegenwart von etwas Essigäther. Bezüglich des speciellen Verfahrens verweisen wir auf das bei dem Quecksilberdiphenyl darüber Gesagte. Aus Chlortoluol ( $C_6H_4Cl-CH_3$ ) scheint sich beim Kochen mit  $Na_2Hg$  kein Quecksilberditolyl zu erzeugen; ob bei gleichzeitiger Gegenwart von Essigäther die Bildung eintritt, haben wir nicht versucht.

Das Quecksilberditolyl bildet aus vielem heissem Benzol krystallisirt schön weisse, oft mehrere Linien grosse rhombische Täfelchen, die Perlmutter- bis Diamantglanz besitzen. Sie sind in Wasser vollkommen unlöslich, wenig löslich in kaltem Weingeist, mehr in heissem Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Sie schmelzen bei  $235^\circ$  und werden am Lichte und an der Luft liegend nicht verändert.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Quecksilberverbindung führte zu folgenden Resultaten :

0,349 Grm. gaben 0,5590  $CO_2$ , 0,1240  $H_2O$  und 0,180 Hg.

	Berechnet nach der Formel		Gefunden
	$C_{14}H_{14}Hg$		
$C_{14}$	168	44,0	43,7
$H_{14}$	14	3,7	3,9
Hg	200	52,3	51,6
	382	100,0.	

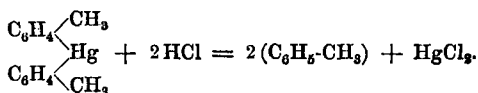
Das Quecksilberditolyl scheint in jeder Hinsicht das Analogon des Quecksilberdiphenyls zu sein.

Beim Kochen mit Salzsäure, Jodwasserstoffsäure, Schwefel-

---

Brom auf Toluol entstehenden Monobromtoluol eine mit demselben isomere krystallisirbare Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 28 bis  $29^\circ$  liegt, in kleinen Mengen enthalten sei. Das zu unseren Versuchen benutzte Bromtoluol war von diesem Körper nicht gereinigt worden. Bei der Leichtigkeit, mit welcher das Quecksilberditolyl krystallisirt, dürfte eine Verunreinigung desselben mit dem aus dieser isomeren Verbindung vielleicht entstehenden Körper kaum zu fürchten sein.

säure u. s. w. zerlegt es sich in Toluol und Quecksilberchlorid resp. -jodid resp. schwefelsaures Salz; z. B. :



Concentrirte Salpetersäure wirkt sehr heftig ein, unter Bildung von salpetersaurem Salz und Nitroderivaten des Toluols.

Bei vorsichtigem Erhitzen destillirt das Quecksilberditolyl so gut wie unzersetzt über; leitet man aber die Dämpfe desselben durch eine längere glühende Röhre, so zerfällt es in Kohle, Quecksilber, Toluol und einen ölformigen Körper, wahrscheinlich Ditolyl,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \end{array} \text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$  \*).

Durch Einwirkung von 2 At. Chlor, Brom, Jod auf 1 Mol. der Verbindung entstehen zunächst *Quecksilbermonotolylchlorür*, -*bromür*, -*jodür* und Chlor-, Brom- oder Jodtoluol; durch weitere Einwirkung der Halogene werden die Quecksilberverbindungen unter Bildung von Quecksilberchlorid (-bromid resp. -jodid) in die Chlor-, Brom- oder Jod-Substitute des Toluols zerlegt.

Das Quecksilbermonotolyljodür, welches wir etwas genauer untersucht haben, bildet atlasglänzende weisse rhombische, bei 220° schmelzende Täfelchen, die in Wasser absolut unlöslich sind, sich in vielem siedendem Alkohol, leichter in siedendem Benzol lösen und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren.

Das bei der Reaction zugleich entstehende Jodtoluol =  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Jd-CH}_3$  ist, so viel uns bekannt, noch nicht dargestellt worden. Es siedet (eine gröfsere Menge zur genauen Bestimmung des Siedepunktes stand nicht zur Disposition) zwischen 200 und 210°, und war eine wasserhelle, stark licht-

\*) Vgl. Fittig, Zeitschr. f. Chemie N. F. II, 311.

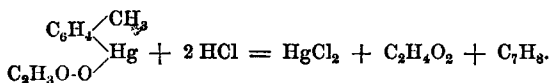
brechende, am Lichte sich bald röthlich färbende, zu grossen rhombischen Tafeln erstarrende Flüssigkeit, die einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen, an Anisöl erinnernden Geruch besitzt und schwerer als Wasser is. Die Krystalle schmelzen schon etwas über  $20^{\circ}$  wieder. Das Jodtoluol löst sich leicht in Aether, Alkohol, Kohlenstoffsulfid, nicht in Wasser; es ist mit den Wasserdämpfen flüchtig und besitzt gegen Kali dieselbe Reactionsunfähigkeit, wie die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen. Durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) entsteht aus dem Jodtoluol Toluol unter gleichzeitiger Bildung von Jodwasserstoff (Jodnatrium).

*Essigsäure-Quecksilbermonotolyl*,  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{Hg} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O-O} \end{array}$  bildet sich

wie die entsprechend zusammengesetzte Phenylverbindung durch Einwirkung von Essigsäure auf Quecksilberditolyl neben Toluol. Bezüglich ihrer Darstellung verweisen wir auf das Frühere.

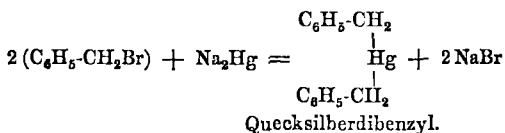
Die Verbindung bildet kleine weisse geruchlose, glasglänzende rhombische Prismen, die bei  $153^{\circ}$  schmelzen, in kaltem Wasser so gut wie unlöslich sind, sich in vielem kochendem Wasser, leichter in Alkohol, Kohlenstoffsulfid und Benzol lösen.

Beim Erhitzen mit anorganischen Säuren zerfällt die Verbindung in Essigsäure, Toluol und Quecksilbersalze; z. B.:



Gegen Schwefelwasserstoff, Schwefelammon und gegen Jod verhält sie sich — wovon wir uns durch besondere Versuche überzeugt haben — wie die entsprechende Phenylverbindung.

*Versuche zur Darstellung des Quecksilberdibenzyls.* — Es schien uns von Interesse, das mit dem Quecksilberditolyl isomerische Quecksilberdibenzyl darzustellen. Wie jenes sich mit Leichtigkeit durch Einwirkung von Natriumamalgam aus dem Bromtoluol ( $C_6H_4Br-CH_3$ ) bildet, so, sollte man meinen, müßte aus dem isomeren Brombenzyl das Quecksilberdibenzyl entstehen :



Unsere Versuche haben jedoch zu keinem erwünschten Resultate geführt. Es wurde in früher ausführlich beschriebener Weise ein Gemisch von Brombenzyl \*) und Benzol, sowohl mit als auch ohne Zusatz von Essigsäureäthyläther, mit Natriumamalgam behandelt; es fand allerdings Bildung von Bromnatrium statt, aber quecksilberhaltige Abkömmlinge des Benzyls entstanden dabei nicht. Die vom Bromnatrium getrennte Lösung in Benzol hinterliefs nach dem Verdunsten desselben einen gelblichen syrupartigen Körper, dessen Geruch an den des Dibenzyls erinnerte; derselbe erwies sich als frei von Quecksilber, war in Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether und Benzol, schwieriger in Weingeist. Wir haben denselben bislang nicht näher untersucht. Auch bei Anwendung von Chlorbenzyl wurde dasselbe negative Resultat erhalten.

Campisi hat am 13. November 1865 der Pariser Academie der Wissenschaften \*\*) eine Notiz eingereicht, nach

\*) Das Brombenzyl ( $C_6H_5-CH_2Br$ ) war durch Einwirkung von Brom auf siedendes Toluol dargestellt worden. Es siedete bei 198 bis 199°; vergl. Beilstein, Zeitschr. f. Chemie N. F. III, 281; Kekulé, Lehrb. d. organ. Chemie II, 563; Grimaux und Lauth, Bull. soc. chim. 1867, p. 1.

\*\*) Compt. rend. LXI, 861.

welcher es ihm gelungen sei, „nach einem sehr einfachen Verfahren“ — welches er aber nicht mittheilt — „Quecksilberbenzyl“ darzustellen, „in weissen, über 200° schmelzenden Nadeln, die in kaltem Alkohol sehr wenig, etwas mehr in siedendem und noch leichter in Aether löslich seien.“ Ob damit die dem Brombenzyl entsprechende, von uns vergänglich gesuchte Quecksilberverbindung oder das oben beschriebene, dem Bromtoluol entsprechende Quecksilberditolyl von ihm gemeint ist, ist aus der Notiz nicht ersichtlich. Die Verschiedenheit des Chlortoluols von dem Chlorbenzyl war erst kurze Zeit vorher von Beilstein ausgesprochen worden \*).

---

70) Notiz über das Verhalten des Dibenzyls in  
höherer Temperatur;  
von *Denselben*.

---

Nachdem wir (vergleiche die S. 93 ff. stehende Abhandlung über Quecksilberdiphenyl), im Anschlusse an das Verhalten des Quecksilberdiphenyls in höherer Temperatur, das Verhalten des Diphenyls unter denselben Verhältnissen kennen gelernt hatten, schien es uns interessant, auch ein höheres Glied der Reihe von Verbindungen, deren Anfangsglied das Diphenyl ist, in derselben Richtung zu untersuchen. Wir haben dazu das Dibenzyl gewählt, welches bekanntlich in analoger Weise wie das Diphenyl aus dem Brombenzol, aus dem Chlorbenzyl durch Einwirkung von Natrium entsteht \*\*):

---

\*) Göttinger Nachrichten u. s. w., 1865, S. 516; Zeitschr. f. Chemie N. F. II, 17.

\*\*) Vgl. Cannizzaro und Rossi, diese Annal. CXXI, 250; Fittig und Stelling, daselbst CXXXVII, 257.