

154. A. N. Nesmejanow: Aus dem Gebiet der quecksilberorganischen Verbindungen, I. Mitteilung: Eine neue Methode zur Synthese von aromatischen quecksilberorganischen Salzen.

[Aus d. Laborat. für organ. u. analyt. Chemie d. I. Staats-Universität zu Moskau.]
(Eingegangen am 11. Februar 1929.)

Wie von mir schon berichtet wurde¹⁾, bilden sich bei der spontanen Zersetzung der Phenyl-diazonium-quecksilberjodid-Doppelsalze Jod-benzol, Quecksilberjodid und ein Diphenyl-jodoniumsalz. Die Ergebnisse gestalten sich aber anders, wenn die Zersetzung beider Salze durch Kupferpulver nach Gattermann ausgeführt wird. Als Hauptprodukt wird dabei Phenyl-quecksilberjodid erhalten. Diese Reaktion kann, wie aus dieser Abhandlung ersichtlich ist, auch auf verschiedene andere Diazonium-quecksilberchlorid-Doppelsalze übertragen werden. Ich habe in dieser Hinsicht das Phenyl- und beide Naphthyl-diazoniumsalze, sowie Salze des Phenyl-diazoniums mit verschiedenen Kernsubstituenten, wie CH₃, CH₃O, C₂H₅O, HO, COOCH₃, Cl, Br, J, untersucht. In allen diesen Fällen bildet sich bei der Reaktion mit Kupferpulver ein quecksilberorganisches Salz. Was die Ausbeute anbetrifft, so ließ sich folgende Regelmäßigkeit feststellen: Je mehr positive Radikale vorhanden sind, desto besser ist die Ausbeute. So liefern *o*- und *p*-Tolyl, *o*-Anisyl und *p*-Phenetyl 66, 66, 72 und 77%, die Naphthyle 58 bzw. 47%, *p*-Oxyphenyl 56%, also mehr als die Halogen-phenyle (45%). Bei Anwesenheit des Radikals 2.5-Cl₂C₆H₃ werden nur 15% Ausbeute erhalten. Endlich liefert 2.4.6-Tribrom-phenyl gar keine quecksilberorganische Verbindungen. Andere aromatische Radikale mit stark negativen Substituenten im Kern (wie NO₂, COOH in *p*-Stellung) geben gar keine oder nur sehr wenig quecksilberorganische Verbindungen. Dies hängt aber wahrscheinlich von den wegen der Löslichkeits-Verhältnisse gebrauchten Lösungsmitteln — Aceton, Alkohol und Äther — ab, welche bei Anwesenheit stark negativer Radikale nicht indifferent bleiben, sondern mit in Reaktion treten und die Diazogruppe durch H ersetzen. Auch muß betont werden, daß es überhaupt nicht gelingt, die Diazonium-quecksilberchlorid-Doppelsalze der Anthranilsäure, der *m*-Amino-benzoesäure und der Sulfanilsäure zu erhalten. Die von mir angegebenen Ausbeuten lassen sich wahrscheinlich durch Festlegen der optimalen Reaktionsbedingungen noch erhöhen. Einstweilen habe ich den Einfluß des Lösungsmittels, sowie den der angewandten Kupfermenge auf die Ausbeute festgestellt. Als bestes Reaktions-Medium erwies sich meist Aceton. Als optimale Kupfermenge können 2 Atome pro Molekül Diazoniumsalz angesehen werden. Dies weist darauf hin, daß die Reaktion nach folgendem Schema verläuft:



Es ist kaum wahrscheinlich, daß die Reaktion zwei Stadien durchläuft, und daß erst Chlor-benzol gebildet wird, welches darauf mit Sublimat und Kupfer Phenyl-quecksilberchlorid liefert, denn direkte Versuche mit Chlor-benzol und Sublimat, sowie mit Jod-benzol und HgJ₂ sind erfolglos geblieben.

Zur Darstellung aromatischer quecksilberorganischer Verbindungen werden am häufigsten folgende Methoden angewandt: I. Ein-

¹⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **178**, 300 [1929].

wirkung von Arylhalogeniden auf Na-Amalgam²⁾. II. Aus Arylhalogeniden, Sublimat und Natrium³⁾. III. Einwirkung von Grignard-Lösungen auf Quecksilberhalogenide⁴⁾. IV. Direkte Mercurierung⁵⁾. V. Zersetzung von Quecksilbersalzen gewisser Aryl-carbonsäuren⁶⁾. VI. Zusammenwirken von Arylsulfinsäuren und Sublimat⁷⁾. Das von mir vorgeschlagene Verfahren bietet im Vergleich mit den 3 ersten Methoden den Vorteil, daß es auch dann brauchbar ist, wenn im Kern sich Substituenten befinden, die selbst mit Natrium oder Grignard-Lösungen reagieren (z. B. Halogene, OH, COOCH₃ u. a.). Bei direkter Mercurierung erhält man ein Gemisch von Isomeren, daß sich nur schwer trennen läßt. Außerdem kann man nach dieser Methode keine *m*-substituierten Verbindungen darstellen. Die Methode von Kharasch kann nur für die Gewinnung von Verbindungen mit stark negativen Kernsubstituenten angewandt werden. Die Methode von Peters und die meinige brauchen in diesem Sinne nicht eingeschränkt zu werden. Die erstere hat den Vorteil, daß sie auch bei Verbindungen mit stark negativen Substituenten gute Resultate liefert. Wenn von solchen Verbindungen abgesehen wird, ist meine Methode bei ihrer Durchführung einfacher und weniger zeitraubend, denn es wird ein überflüssiges Stadium — die Bereitung der Sulfinsäuren — ganz vermieden (diese Säuren werden ja meistens auch über die Diazoverbindungen erhalten). Zur Herstellung des Ausgangsproduktes — der Diazoniumsalze — sind 15–20 Min. notwendig; für die Zersetzung der Salze braucht der Experimentator kaum 10 Min., und nur die Extraktion der quecksilberorganischen Salze erfordert verhältnismäßig viel Zeit (einige Stunden), aber keine Beaufsichtigung. Diese Methode bietet also einen bequemen und einfachen Weg zur Synthese von aromatischen quecksilberorganischen Verbindungen.

Einige der von mir hergestellten Diazoniumdoppelsalze waren schon früher bekannt. Hantzsch⁸⁾ beschreibt die Salze C₆H₅.N₂.Cl, HgCl₂ und C₆H₅.N₂.Cl, HgCl₂ + H₂O. Aus *p*-Chlorphenyl-diazoniumchlorid wurde von ihm⁸⁾ das Salz Cl.C₆H₄.N₂.Cl, 2HgCl₂ + 2H₂O dargestellt, während ich ein anderes erhalten habe. Von Weselski und Schulter⁹⁾ ist ein Salz *p*-HO.C₆H₄.N₂.Cl, HgCl₂ + H₂O (Schmp. 150⁰) beschrieben worden; später wurde es auch von Hantzsch¹⁰⁾ erhalten. (Schmp. 156⁰). Die Formeln der von mir dargestellten Salze wurden aus dem Diazonium-Stickstoff-Gehalt berechnet. Selbstverständlich konnte ein Gehalt von 1 Mol. Wasser keinen merklichen Einfluß auf den Stickstoffwert des schweren Moleküls ausüben; deshalb kann ich nichts Bestimmtes über den möglichen Gehalt an Wasser der von mir erhaltenen Salze aussagen. Viele der untersuchten Diazoniumverbindungen lieferten Salze zweier Typen: D.Cl, HgCl und (D.Cl)₂, HgCl₂. Ich beschreibe in dieser Mitteilung meistens nur die Salze der ersten Typus, die für die Synthese von quecksilberorganischen Salzen Bedeutung haben. Zur Identifizierung der letzteren Verbindungen bestimmte ich nur den Schmelzpunkt. Die Quecksilber-Bestimmung wurde nur dann ausgeführt, wenn sich ein erheblicher Unterschied zwischen dem bestimmten Schmp.

²⁾ Dreher, Otto, B. **2**, 542 [1869]. ³⁾ Michaelis, B. **15**, 2877 [1882].

⁴⁾ Pfeiffer, Truskier, B. **37**, 1127 [1904]. ⁵⁾ Dimroth, B. **31**, 2154 [1898].

⁶⁾ Kharasch, Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 2238 [1921].

⁷⁾ Peters, B. **38**, 2567 [1905]. ⁸⁾ B. **28**, 1734 [1895].

⁹⁾ B. **9**, 1160 [1876]. ¹⁰⁾ B. **29**, 1522 [1896].

und den Angaben früherer Autoren ergab (wie für $C_6H_5 \cdot HgCl$, $p\text{-}C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$, $p\text{-}Cl \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$), oder wenn eine noch nicht beschriebene Verbindung vorlag ($p\text{-}J \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$ und $2\text{-}5\text{-}Cl_2C_6H_3 \cdot HgCl$).

Beschreibung der Versuche.

Die Diazonium-quecksilberchlorid-Doppelsalze wurden gewöhnlich nach einem der folgenden Verfahren hergestellt:

I.: Eine bestimmte Menge des Amins (oder seines Salzes) wurde mit konz. Salzsäure übergossen, erhitzt und so lange geschüttelt, bis alles Amin in das Salz übergegangen war. Nach dem Abkühlen wurde ein der Salzsäure gleiches Gewicht Eis eingetragen und das erhaltene breiartige Gemisch (oder die Lösung) rasch mit einem kleinen Überschuß an konz. Natriumnitrit-Lösung diazotiert. Dabei wurde immer energisch gerührt und manchmal auch noch von außen gekühlt. Nötigenfalls wurde die erhaltene Lösung des Diazoniumsalzes noch rasch durch eine Glasnutsche filtriert und gleich darauf in eine vorbereitete, äquimolekulare Sublimat-Lösung in dem gleichen Gewicht konz. Salzsäure plus einer gleichen Eismenge unter fortwährendem Rühren eingegossen. Der entstandene Niederschlag wurde abgenutscht, sorgfältig mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet.

II.: Zu einer Lösung der berechneten Menge Quecksilberchlorid im gleichen Gewicht konz. Salzsäure plus dem gleichen Gewicht Eis wurde unter beständigem Rühren und Kühlen durch eine Kältemischung ein großer Überschuß einer konz. Natriumnitrit-Lösung zugegossen. Der erhaltenen Lösung wurde ebenso unter Kühlen und Schütteln eine kalte Lösung von Amin in Äther rasch zugefügt. Man schüttelte noch einige Minuten, nachdem beide Lösungen zusammengewaschen waren. Der Niederschlag wurde abgenutscht und wie bei I. gewaschen. Es muß betont werden, daß bei Änderungen der Reaktions-Bedingungen häufig Salze eines anderen Typus entstehen. So wird nach dem I. Verfahren aus Tribrom-anilin das Salz $(Br_3C_6H_2 \cdot N_2 \cdot Cl)_2 \cdot HgCl_2$ erhalten, während das II. Verfahren ein Salz $Br_3C_6H_2 \cdot N_2 \cdot Cl \cdot HgCl_2$ liefert. Beide Verfahren führen zu meist sehr reinen Salzen. Das I. Verfahren ergibt aber bei den wasser-löslichen Diazoniumdoppelsalzen wenig befriedigende Ausbeuten. In diesem Fall verwendet man besser das III. Verfahren, das meist quantitative Ausbeuten liefert.

III.: Man löst das Amin-Chlorhydrat in einer minimalen Menge Alkohol, fügt 2—3 Tropfen konz. Salzsäure hinzu und diazotiert mit einem kleinen Überschuß an Amylnitrit. Die entstandene Lösung wird in die äquimolekulare Menge einer Sublimat-Lösung in Äther gegossen, wobei ca. 3-mal mehr Äther als früher Alkohol genommen wird. Nach dieser Methode gewinnt man ein schwach gefärbtes, aber zur weiteren Umwandlung durchaus geeignetes Salz.

Die Zersetzung der Diazoniumsalze wurde folgendermaßen ausgeführt: Das Salz wurde mit der berechneten Menge Kupferpulver (2 Atome pro Molekül), welches nach Gattermann durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine Kupfersulfat-Lösung, Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther und Trocknen an der Luft bereitet war, vermischt. Darauf wurden auf jede 10 g Salz etwa 30—50 ccm eines Lösungsmittels, am häufigsten Aceton, zugegeben und das Ganze durch Schütteln gut durchgemischt. Das Schütteln

wurde so lange fortgesetzt, als die Reaktion noch energisch vonstatten ging (5—10 Min.). Erwärmte sich die Lösung, so wurde sie mit Wasser gekühlt. Sobald die Reaktion nachgelassen hatte, blieb das Gemisch 12—24 Stdn. sich selbst überlassen. Wenn die Extraktion mit demselben Lösungsmittel, welches als Reaktions-Medium gedient hatte, durchgeführt werden sollte, wurde die Reaktionsmasse abgenutscht, der Rückstand in eine Hülse und das Filtrat in den Extraktionskolben eines Apparates für heiße Extraktion gebracht und extrahiert. Im entgegengesetzten Fall wurde das Lösungsmittel abgedampft, der feste Rückstand zur Entfernung von Nebenprodukten mit etwas Äther gewaschen und darauf mit dem nötigen Lösungsmittel extrahiert. In beiden Fällen krystallisierte das fast reine Produkt schon im Extraktionskolben aus; öfters war der richtige Schmelzpunkt bereits ohne weitere Reinigung erreicht. Wenn es notwendig war, wurde noch einmal umkrystallisiert.

Darstellung von Phenyl-quecksilberjodid: Über Darstellung und Eigenschaften der entsprechenden Diazoniumdoppelsalze wurde schon an einem anderen Ort berichtet¹¹⁾. 10 g $C_6H_5.N_2.J$, HgJ_2 , 2 g Kupferpulver in 50 ccm Alkohol wurden unter Eiskühlung in Reaktion gebracht. Nach Beendigung der Reaktion wurde der abgesaugte Niederschlag mit Aceton extrahiert. Erhalten 2.37 g = 40% d. Th. Phenyl-quecksilberjodid, Schmp. 269° (Otto, Dreher¹²⁾: 265—266°; Slotta, Jacobi¹³⁾: 269°). 2.5 g $(C_6H_5.N_2.J)_2$, HgJ_2 und 0.4 g Kupferpulver lieferten 0.27 g $C_6H_5.HgJ$.

Darstellung von Phenyl-quecksilberchlorid: Aus 23.5 g Anilin, 100 ccm konz. Salzsäure, 300 ccm Wasser, 18 g Natriumnitrit und 67.5 g Sublimat in 70 ccm konz. Salzsäure und 70 g Eis wurden beim Arbeiten nach dem I. Verfahren etwa 75 g Diazoniumdoppelsalz erhalten. Oder: 1.3 g salzsaures Anilin in 10 ccm Alkohol, 1.5 g Amylnitrit und 2.7 g Sublimat in 50 ccm Äther lieferten 3.7 g Diazoniumdoppelsalz. Letzteres ist ein weißes, nicht schmelzbares, krystallinisches Pulver, welches sich beim Erhitzen im Capillarröhrchen nur allmählich zersetzt.

0.3847 g Sbst.: 23.60 ccm N (16.6°, 728 mm). — 0.3723 g Sbst.: 22.95 ccm N (16.6°, 728 mm).

$C_6H_5N_2Cl_2Hg$. Ber. N 6.80. Gef. N 6.79, 6.83.

10 g dieses Salzes und 3 g Kupferpulver in 40 ccm Aceton lieferten (Extraktion mit Aceton) 3.9 g Phenyl-quecksilberchlorid vom Schmp. 258° (Dreher, Otto¹²⁾: 251°; Slotta, Jacobi¹³⁾: 271°). Ausbeute 51%.

0.3512 g Sbst.: 0.2251 g Hg. — C_6H_5HgCl . Ber. Hg 64.07. Gef. Hg 64.10.

Darstellung von *p*-Tolyl-quecksilberchlorid: 32.1 g *p*-Toluidin (Schmp. 45°), 150 ccm konz. Salzsäure, 150 g Eis, 22 g Natriumnitrit, 81 g Sublimat in 80 ccm konz. Salzsäure und 80 g Eis lieferten nach dem I. Verfahren 75 g Diazoniumdoppelsalz. Nach dem III. Verfahren ergaben 1.44 g salzsaures *p*-Toluidin in 10 ccm Alkohol, 1.5 g Amylnitrit und 2.7 g Sublimat in 50 ccm Äther 4.15 g Doppelsalz. Das Salz ist eine weiße, krystallinische Substanz, die beim raschen Erhitzen in der Capillare bei

¹¹⁾ Nesmejanow, Ztschr. anorgan. Chem. **178**, 300 [1929].

¹²⁾ A. **154**, 112 [1870].

¹³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **120**, 249 [1929].

107° unt. Zers. schmilzt. Sie ist in Alkohol, Aceton und Wasser löslich, in Äther und Kohlenwasserstoffen unlöslich.

0.3901 g Sbst.: 23.15 ccm N (18.5°, 738 mm). — 0.3940 g Sbst.: 23.50 ccm N (18.5°, 738 mm).

$C_7H_7N_2Cl_3Hg$. Ber. N 6.57. Gef. N 6.60, 6.64.

6.5 g dieses Salzes und 1.8 g Kupferpulver in 30 ccm Aceton lieferten mit (Aceton extrahiert) 3.30 g = 66% d. Th. *p*-Tolyl-quecksilberchlorid, Schmp. 238–239° (Otto¹⁴): 233°). Die Zersetzung in Alkohol verläuft mit etwas niedrigerer Ausbeute.

Darstellung von *o*-Tolyl-quecksilberchlorid: 10.7 g *o*-Toluidin („reinstes“, von Kahlbaum), 40 ccm konz. Salzsäure, 40 g Eis, 7 g Natriumnitrit und 27 g Sublimat in 30 ccm konz. Salzsäure und 30 g Eis lieferten nach dem I. Verfahren 23 g Doppelsalz. Nach dem III. Verfahren wurden aus 1.44 g *o*-Toluidin-Chlorhydrat in 10 ccm Alkohol, 1.5 g Amylnitrit und 27 g Sublimat in 50 ccm Äther 3.7 g Diazoniumdoppelsalz gewonnen. Letzteres ist eine weiße, krystallinische, nicht-schmelzbare Substanz, die in Wasser, Alkohol, Aceton löslich, in Äther und Kohlenwasserstoffen unlöslich ist.

0.3607 g Sbst.: 19.75 ccm N (13.9°, 745 mm). — 0.4160 g Sbst.: 23.25 ccm N (17.8°, 742 mm).

$C_7H_7N_2Cl_3Hg$. Ber. N 6.57. Gef. N 6.29, 6.28.

4.25 g dieses Salzes und 1.2 g Kupferpulver in 20 ccm Alkohol lieferten (mit Aceton extrahiert) 2.15 g = 66% d. Th. *o*-Tolyl-quecksilberchlorid. Schmp. 143° (Michaelis¹⁵): 146°).

Darstellung von α -Naphthyl-quecksilberchlorid: 14.3 g α -Naphthylamin (Schmp. 50°), 80 g konz. Salzsäure, 100 g Eis, 9 g Natriumnitrit und 27 g Sublimat in 40 ccm konz. Salzsäure und 40 g Eis lieferten nach dem I. Verfahren 31 g eines hellgelben Niederschlags, Schmp. 120 bis 121° unt. Zers..

0.4028 g Sbst.: 21.30 ccm N (14.8°, 736 mm). — 0.3977 g Sbst.: 21.15 ccm N (15°, 736 mm).

$C_{10}H_7N_2Cl_3Hg$. Ber. N 6.06. Gef. N 5.97, 6.00.

4.6 g dieses Salzes, 1.6 g Kupferpulver in 30 ccm Aceton lieferten (mit Aceton extrahiert) 2.1 g = 58% d. Th. α -Naphthyl-quecksilberchlorid. Schmp. 191° (Steinkopf¹⁶): 188–189°, Slotta, Jacobi¹³): 193°). In Alkohol ist die Ausbeute etwas niedriger.

Darstellung von β -Naphthyl-quecksilberchlorid: 14.3 g β -Naphthylamin (Schmp. 110°), 50 g konz. Salzsäure, 100 g Eis, 8 g Natriumnitrit und 27 g Sublimat in 30 g konz. Salzsäure plus 30 g Eis ergaben nach dem I. Verfahren 35 g eines hellgelben Diazoniumdoppelsalzes vom Schmp. 120–125° (unt. Zers.).

0.3871 g Sbst.: 19.35 ccm N (20.0°, 744 mm).

$C_{10}H_7N_2Cl_3Hg$. Ber. N 6.06. Gef. N 5.57.

10 g dieses Salzes und 2.6 g Kupferpulver in 50 ccm Aceton lieferten (mit Benzol extrahiert) 3.7 g = 47% d. Th. β -Naphthyl-quecksilberchlorid, das nach 1-maligem Umkrystallisieren bei 270° schmolz (Whitmore¹⁷): 271°).

¹⁴) B. 18, 249 [1885].

¹⁵) B. 27, 247 [1894].

¹⁶) A. 413, 313 [1917].

¹⁷) Journ. Amer. chem. Soc. 43, 622 [1921].

Darstellung von *p*-Oxyphenyl-quecksilberchlorid: Eine gesättigte, wäßrige Lösung von 5 g Natriumnitrit wurde in eine Lösung von 20 g (Überschuß) Sublimat in 25 ccm konz. Salzsäure plus 30 g Eis eingegossen. Der so erhaltenen Mischung wurde eine Lösung von 7.2 g salzsaurem *p*-Amino-phenol in etwa 45 ccm Wasser zugefügt. Nach 2 bis 3 Min. fiel das Doppelsalz als Niederschlag aus. Es ist eine weiße, kristallinische Substanz vom Schmp. 156°, löslich in kaltem Wasser und Alkohol, besser löslich in warmem Wasser, unlöslich in Äther und Kohlenwasserstoffen. Ausbeute 13.5 g. Nach dem III. Verfahren ergaben sich aus 1.45 g salzsaurem *p*-Amino-phenol in 20 ccm Alkohol, 1.5 g Amylnitrit und 2.7 g Sublimat in 60 ccm Äther 4.0 g Diazoniumdoppelsalz.

0.3884 g Sbst.: 22.85 ccm N (17.2°, 740 mm). — 0.3822 g Sbst.: 22.45 ccm N (17.5°, 740 mm).

$C_6H_5ON_2Cl_2Hg$. Ber. N 6.54. Gef. N 6.61, 6.59.

3 g dieses Salzes, 1 g Kupferpulver in 10 ccm Alkohol lieferten (mit Aceton extrahiert) 1.3 g = 56% d. Th. *p*-Oxyphenyl-quecksilberchlorid. Schmp. 226–227° (Whitmore, Middleton¹⁷): 219–220° und 224–225°).

Darstellung von *o*-Anisyl-quecksilberchlorid: 12.4 g *o*-Anisidin („gereinigt“, Kahlbaum) in 100 ccm Äther, 27 g Sublimat und 10 g Natriumnitrit in 25 ccm konz. Salzsäure plus 30 g Schnee lieferten nach dem II. Verfahren 35 g Diazoniumdoppelsalz, das etwas grau gefärbt war. Schmp. 119.5°, nach dem Umkrystallisieren 121.5°. Das Salz ist in Wasser und Alkohol wenig, in Aceton ziemlich, in Äther und Kohlenwasserstoffen gar nicht löslich.

0.3580 g Sbst.: 20.40 ccm N (19.6°, 730 mm). — 0.3675 g Sbst.: 21.1 ccm N (20.0°, 730 mm).

$C_7H_7ON_2Cl_2Hg$. Ber. N 6.33. Gef. N 6.24, 6.27.

5 g dieses Salzes, 1.3 g Kupferpulver in 30 ccm Alkohol lieferten 2.8 g = 72% d. Th. *o*-Anisyl-quecksilberchlorid (mit Äthylacetat extrahiert). Schmp. 180–181° (Michaelis¹⁵): 173–174°, Whitmore¹⁸): 177 bis 178°).

Darstellung von *p*-Phenetyl-quecksilberchlorid: 4.8 g salzsaures *p*-Phenetidin (Schmp. 233–234°), 20 ccm konz. Salzsäure, 80 ccm Wasser, 2.2 g Natriumnitrit und 8.1 g Sublimat in 15 ccm konz. HCl plus 15 g Eis lieferten nach dem I. Verfahren 5.2 g Diazoniumdoppelsalz, welches bereits einige Minuten nach dem Zusammengießen der Lösungen ausfiel. Das Salz ist eine weiße, kristallinische Substanz, die in Äther gut, in Wasser ziemlich gut, in Alkohol etwas weniger löslich ist. Der Schmp. 98° erhöhte sich durch Umkrystallisieren auf 109°. Nach dem III. Verfahren wurden aus 1.73 g salzsaurem *p*-Phenetidin in 20 ccm Alkohol, 1.5 g Amylnitrit und 2.7 g Sublimat in 60 ccm Äther 4.2 g Diazoniumdoppelsalz vom Schmp. 109° erhalten.

0.3040 g Sbst.: 16.90 ccm N (20.2°, 747 mm). — 0.3554 g Sbst.: 19.45 ccm N (20.6°, 747 mm).

$C_8H_9ON_2Cl_2Hg$. Ber. N 6.14. Gef. N 6.21, 6.10.

3.5 g dieses Salzes und 1 g Kupferpulver in 10 ccm Alkohol lieferten (mit Chloroform extrahiert) 2.1 g = 77% d. Th. *p*-Phenetyl-quecksilberchlorid. Schmp. 249–250° (Michaelis¹⁵): 234°).

0.2435 g Sbst.: 0.1366 g Hg. — C_8H_9OClHg . Ber. Hg 56.17. Gef. Hg 56.10.

¹⁸) Whitmore, Organic compounds of Mercury, S. 263.

Darstellung von *o*-chlormercuri-benzoesaurem Methyl: Aus 18 g Sublimat, 20 ccm konz. Salzsäure, 20 g Eis, 8 g Natriumnitrit und 10 g Anthranilsäure-methylester in 10 ccm Äther wurden nach dem II. Verfahren 26 g weißes, krystallinisches Doppelsalz erhalten. Schmp. 118.5°, nach dem Umlösen aus Alkohol 121°. Das Salz ist in warmem Wasser und Alkohol gut, in kaltem sehr wenig löslich, in Aceton mäßig, in Äther und Kohlenwasserstoffen gar nicht löslich.

0.3972 g Sbst.: 21.55 ccm N (19.2°, 735 mm). — 0.4423 g Sbst.: 24.10 ccm N (19.0°, 735 mm).

$C_8H_7O_2N_2Cl_3Hg$. Ber. N 5.96. Gef. N 5.99, 6.02.

7 g dieses Salzes und 1.8 g Kupferpulver in 30 ccm Aceton lieferten (mit Äthylacetat extrahiert) 3.1 g = 56% d. Th. *o*-chlormercuri-benzoesaures Methyl. Schmp. 184–185° (Sachs¹⁹): 182°.

Darstellung von *p*-Chlorphenyl-quecksilberchlorid: 10 g *p*-Chlor-anilin (Schmp. 71–73°) in 40 ccm Äther und 21.3 g Sublimat in 30 ccm konz. Salzsäure, 30 g Eis, 7 g Natriumnitrit ergaben nach dem II. Verfahren 18.7 g weißes Diazoniumdoppelsalz. Schmp. 123.5°, nach dem Umkrystallisieren 124.5°. Das Salz ist in Aceton gut löslich, in warmem Alkohol und Wasser ziemlich, in kaltem wenig, in Äther und Kohlenwasserstoffen gar nicht löslich.

0.3761 g Sbst.: 21.05 ccm N (18.0°, 738 mm). — 0.4207 g Sbst.: 23.50 ccm N (17.8°, 738 mm).

$C_6H_4N_2Cl_2Hg$. Ber. N 6.27. Gef. N 6.24, 6.24.

16 g dieses Salzes und 4.3 g Kupferpulver in 50 ccm Aceton lieferten (mit Aceton extrahiert, aus Benzol umkrystallisiert) 5.6 g = 46% d. Th. *p*-Chlorphenyl-quecksilberchlorid. Schmp. 240° (Hanke²⁰): 225°; Hein, Wagler²¹): 228°.

0.4054 g Sbst.: 0.2333 g Hg. — $C_6H_4Cl_2Hg$. Ber. Hg 57.72. Gef. Hg 57.56.

Darstellung von *p*-Bromphenyl-quecksilberchlorid: 30 g *p*-Brom-anilin (Schmp. 64°) in 75 ccm Äther und 47.1 g Sublimat in 50 ccm konz. Salzsäure plus 100 g Eis und 20 g Natriumnitrit ergaben 91 g Diazoniumdoppelsalz, das bei 110° verpuffte.

Der Stickstoff-Gehalt wich stark von der berechneten Menge ab.

0.3971 g Sbst.: 17.85 ccm N (18.1°, 744 mm). — 0.3764 g Sbst.: 17.10 ccm N (18.5°, 744 mm).

$C_6H_4N_2Cl_2BrHg$. Ber. N 5.70. Gef. N 5.05, 5.10.

35 g dieses Salzes und 12.6 g Kupferpulver in 100 ccm Aceton lieferten 7.8 g *p*-Bromphenyl-quecksilberchlorid. Schmp. 249.5° (Hanke²⁰): 250°; Hein²¹): 249°.

Darstellung von *p*-Jodphenyl-quecksilberchlorid: Aus 30 g Sublimat in 30 ccm konz. HCl und 30 g Eis, 10 g Natriumnitrit und 22 g *p*-Jod-anilin (Schmp. 63–65°) in 100 ccm Äther wurden nach dem II. Verfahren 45 g Diazoniumdoppelsalz als weiße, krystallinische Substanz erhalten, die sich in Wasser, Alkohol, Äther und Kohlenwasserstoffen als fast unlöslich erwies; auch in Aceton ist sie schwer löslich. Schmp. 120 bis 121.5° unt. Zers.

0.5467 g Sbst.: 25.20 ccm N (16.9°, 739 mm). — 0.4603 g Sbst.: 21.10 ccm N (17.0°, 739 mm).

$C_6H_4N_2Cl_2JHg$. Ber. N 5.20. Gef. N 5.18, 5.15.

¹⁹) B. 53, 1740 [1920].

²⁰) Journ. Amer. chem. Soc. 45, 1321 [1923].

²¹) B. 53, 1499 [1925].

13 g dieses Salzes und 2.9 g Kupferpulver in 30 ccm Aceton ergaben (mit Benzol extrahiert) 4.7 g = 45% d. Th. reines *p*-Jodphenyl-quecksilberchlorid, Schmp. 272.5°. Die Substanz ist bei Zimmer-Temperatur in allen üblichen Lösungsmitteln sehr wenig löslich. Sie ist in heißem Benzol und noch besser in heißem Aceton löslich.

0.3114 g Sbst.: 0.1649 g HgS. — C_6H_4ClJHg . Ber. Hg 45.69. Gef. Hg 45.65.

Darstellung von 1-Chlormercuri-2.5-dichlor-benzol: 11.3 g 2.5-Dichlor-anilin (Schmp. 50°) in 40 ccm Äther und 20 g Sublimat in 30 ccm konz. Salzsäure plus 30 g Eis und 6 g Natriumnitrit lieferten nach dem II. Verfahren 21 g hellgelbes Diazoniumdoppelsalz. Schmp. 147 bis 148°. Das Salz ist in Alkohol, auch in heißem, kaum löslich, in heißem Wasser wenig, in Äther und Kohlenwasserstoffen gar nicht löslich. Aceton löst es dagegen ziemlich leicht.

0.3148 g Sbst.: 16.6 ccm N (15.7°, 731 mm). — 0.4000 g Sbst.: 21.3 ccm N (16.0°, 732 mm).

$C_6H_3N_2Cl_3Hg$. Ber. N 5.82. Gef. N 5.89, 5.95.

16 g dieses Salzes und 4 g Kupferpulver in 80 ccm Aceton (im Kältemisch abgekühlt!) ergaben (mit Aceton extrahiert) 2 g = 15% d. Th. 1-Chlormercuri-2.5-dichlor-benzol. Der endgültige Schmp. ist 208°. Die Substanz ist in Aceton, Äthylacetat, heißem Alkohol, heißem Benzol gut löslich, in heißem Chloroform, Äther, kaltem Benzol ziemlich, in kaltem Alkohol wenig, in Petroläther und Wasser nicht löslich.

0.1637 g Sbst.: 0.0855 g Hg. — $C_6H_3Cl_3Hg$. Ber. Hg 52.51. Gef. Hg 52.2.

Versuch mit 2.4.6-Tribromphenyl-diazonium-quecksilberchlorid-Doppelsalz: 22 g 2.4.6-Tribrom-anilin (Schmp. 120°) in 100 ccm Äther und 20 g Sublimat in 20 ccm konz. Salzsäure + 30 g Eis und 7 g Natriumnitrit lieferten nach dem II. Verfahren 23.5 g eines weißen, nach dem Absaugen etwas gelb gefärbten Diazoniumdoppelsalzes vom Schmp. 146°, das in Wasser ziemlich wenig, in Alkohol sehr wenig, in Äther und Kohlenwasserstoffen gar nicht löslich war.

0.6737 g Sbst.: 25.40 ccm N (17.0°, 757 mm). — 0.4832 g Sbst.: 18.4 ccm N (18.2°, 748 mm).

$C_6H_2Cl_3Br_3N_2Hg$. Ber. N 4.32. Gef. N 4.34, 4.30.

Bei der Zersetzung dieses Salzes mittels Kupferpulvers in Aceton, Alkohol, Äther und Benzol wurde keine quecksilberorganische Verbindung erhalten.

Versuch mit *p*-Nitrophenyl-diazonium-quecksilberchlorid-Doppelsalz:

Eine Lösung von 9 g *p*-Nitranilin (Schmp. 147—148°) in 300 ccm Alkohol wurde unter energischem Umrühren zu einer Lösung von 30 g Sublimat und 20 g Amylnitrit in alkohol. Chlorwasserstoff (150 ccm) hinzugefügt. Der Niederschlag wog nach dem Auswaschen und Trocknen 17.4 g. Schmp. 106—107°. Das Doppelsalz ist eine citronengelbe, krystallinische Substanz, ziemlich löslich in Aceton, sehr wenig in Äther, wenig in Wasser und kaltem Alkohol, gar nicht in Kohlenwasserstoffen.

0.2502 g Sbst.: 19.85 ccm N (23.9°, 735 mm). — 0.2175 g Sbst.: 17.10 ccm N (23.2°, 735 mm).

$C_{12}H_{10}O_4N_6Cl_4Hg$. Ber. N 8.72. Gef. N 8.56, 8.51.

Um dieses Doppelsalz in das Salz vom gewöhnlichen Typus zu verwandeln, wurden 4.6 g desselben mit einer Lösung von 5 g Sublimat in Äther vermischt, dann vom Äther abfiltriert, in 15 ccm Aceton gelöst und mit dem obenerwähnten Äther-Filtrat ausgefällt. Der krystallinische gelbe Niederschlag hat den Schmp. 102—103°. Er ist spielend löslich in Aceton, wenig in Wasser und Alkohol, gar nicht in Äther und Kohlenwasserstoffen.

0.2428 g Sbst.: 13.10 ccm N (20.4°, 744 mm). — 0.3428 g Sbst.: 18.70 ccm N (21.6°, 744 mm).

$C_6H_4O_2N_3Cl_3Hg$. Ber. N 6.13. Gef. N 6.00, 6.03.

Die beiden Doppelsalze lieferten mit Kupferpulver in Aceton und Alkohol nur Spuren einer quecksilberorganischen Verbindung. In Äther wurde aus beiden eine geringe Ausbeute von *p*-Chlormercuri-nitro-benzol vom Schmp. 267—269° (Kharasch, Chalkley²²): 265—266°) erzielt.

Versuch mit *p*-Diazo-benzoesäure-chlorid-quecksilberchlorid-Doppelsalz: 8 g Natriumnitrit wurden in einer Lösung von 13.7 g *p*-Amino-benzoesäure (von Kahlbaum) und 14.3 g kryst. Na_2CO_3 in 200 ccm Wasser gelöst und das Ganze dann zu einer Mischung von 100 ccm konz. HCl und 100 g Eis hinzugefügt; dieser Lösung wurde dann eine solche von 27 g Sublimat in 30 ccm Salzsäure zugesetzt. Das ausgefallene Salz (16.2 g) ist eine weiße, krystallinische, unmelzbare Substanz, löslich in Aceton, Alkohol, Wasser, unlöslich in Äther und Kohlenwasserstoffen.

0.2470 g Sbst.: 18.35 ccm N (15.6°, 750 mm). — 0.2388 g Sbst.: 18.30 ccm N (15.5°, 750 mm).

$C_{14}H_{10}O_4N_4Cl_4Hg$. Ber. N 8.74. Gef. N 8.79, 8.52.

Bei der Zersetzung in Aceton und Alkohol lieferte dieses Salz keine quecksilberorganische Verbindung.

155. A. N. Nesmejanow und E. J. Kahn: Aus dem Gebiet der quecksilberorganischen Verbindungen, II. Mitteilung: Eine neue Methode zur Darstellung von symmetrischen aromatischen quecksilberorganischen Verbindungen.

[Aus d. Laborat. für Untersuchung von Giftstoffen an d. Volkskommissariat d. Landwirtschaft, Moskau.]

(Eingegangen am 11. Februar 1929.)

In der voranstehenden Mitteilung wurde von dem einen von uns ein Verfahren zur Darstellung von quecksilberorganischen Halogensalzen beschrieben, wobei die Reaktion nach folgender Gleichung verläuft: $Ar.N_2.X + HgX_2 + 2Cu = ArHgX + N_2 + 2CuCl$ (I). Es schien interessant, diese Reaktion auch zur Herstellung von symmetrischen quecksilberorganischen Verbindungen vom Typus Ar_2Hg zu verwenden. Wie bekannt, kann man den Übergang von quecksilberorganischen Halogensalzen in symmetrische quecksilberorganische Verbindungen durch viele reduzierende Agenzien, wie Natriumstannit¹⁾, Natrium-amalgam²⁾, Kaliumsulfid²⁾, Natriumthiosulfat³⁾, Kaliumcyanid⁴⁾ u. a. bewerkstelligen. Im Jahre 1925 fanden Hein und Wagler⁵⁾, daß bei der Einwirkung von Kupfer auf quecksilberorganische Halogensalze in Gegenwart von Pyridin ebenfalls symmetrische quecksilberorganische Verbindungen gebildet werden. Auch andere Stickstoffbasen, darunter Ammoniak, können nach Heins Patent⁶⁾ das Pyridin ersetzen. Bei der Bildung von quecksilberorganischen Salzen aus Diazonium-quecksilberhaloid-Doppelsalzen, wie auch bei der Symmetrierungsreaktion von

²²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 611 [1921].

¹⁾ Dimroth, B. **35**, 2833 [1902]. ²⁾ Dreher, Otto, B. **2**, 542 [1869].

³⁾ Pesci, Ztschr. anorgan. Chem. **15**, 212 [1897]. ⁴⁾ Bucton, A. **108**, 105 [1858].

⁵⁾ Hein, Wagler, B. **58**, 1499 [1925].

⁶⁾ Deutsch. Reichs-Pat. 444666; C. **1927**, II 741.