

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, Chalkley<sup>22</sup>): 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:  $Ar.N_2.X + HgX_2 + 2Cu = ArHgX + N_2 + 2CuCl$  (1). 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 Natriumstannit<sup>1)</sup>, Natrium-amalgam<sup>2)</sup>, Kaliumsulfid<sup>2)</sup>, Natriumthiosulfat<sup>3)</sup>, Kaliumcyanid<sup>4)</sup> u. a. bewerkstelligen. Im Jahre 1925 fanden Hein und Wagler<sup>5)</sup>, 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 Patent<sup>6)</sup> das Pyridin ersetzen. Bei der Bildung von quecksilberorganischen Salzen aus Diazonium-quecksilberhaloid-Doppelsalzen, wie auch bei der Symmetrierungsreaktion von

<sup>22)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 611 [1921].

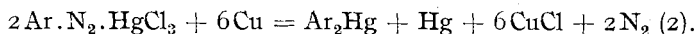
<sup>1)</sup> Dimroth, B. **35**, 2833 [1902]. <sup>2)</sup> Dreher, Otto, B. **2**, 542 [1869].

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

<sup>5)</sup> Hein, Wagler, B. **58**, 1499 [1925].

<sup>6)</sup> Deutsch. Reichs-Pat. 444666; C. **1927**, II 741.

Hein und Wagler wird zur Reduktion Kupfer gebraucht. Der Gedanke lag nahe, beide Reaktionen zu vereinigen. Durch Vorversuche stellten wir fest, daß das Pyridin in Übereinstimmung mit Heins Angaben (Patentbeschreibung) durch eine Mischung von 25-proz. wäßrigem Ammoniak mit einem gleichen Volumen Alkohol oder Aceton mit gutem Erfolg ersetzt werden kann. Ferner wurde an 8 Beispielen bewiesen, daß beide Reaktionen in einer einzigen Operation durchgeführt werden können, wenn man gleich am Anfang dem Diazoniumsalz einen Überschuß an Kupferpulver beifügt und später mit Aceton (oder Alkohol) und dem gleichen Volumen 25-proz. wäßrigem Ammoniak übergießt. Die sich dabei abspielende Reaktion läßt sich durch folgende Gleichung wiedergeben:



Es geht also die Hälfte des Quecksilbers verloren, wie dies auch bei allen Symmetrierungs-Reaktionen von quecksilberorganischen Salzen der Fall ist. Bemerkenswert erscheint, daß die Ausbeute an symmetrischen quecksilberorganischen Verbindungen bei dieser Reaktion einen größeren Prozentsatz der Theorie erreicht, als die Ausbeute an den entsprechenden quecksilberorganischen Salzen nach der Gleichung 1. Man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man die entsprechenden Angaben aus beiden Mitteilungen vergleicht. (Natürlich muß hierbei der unvermeidliche Verlust der Hälfte des Quecksilbers berücksichtigt werden.)

### Beschreibung der Versuche.

Bei allen Versuchen wurde folgende Arbeitsweise angewendet: 10 g Diazonium-quecksilberchlorid-Doppelsalz<sup>7)</sup> wurden mit 8 g Kupferpulver vermischt und mit 50 ccm nötigenfalls vorher in einem Kältegemisch abgekühltem Aceton (oder Alkohol) übergossen. Nach Beendigung des ersten energischen Stadiums der Reaktion wurde unter sorgfältigem Umrühren ein gleiches Volumen 25-proz. wäßrigen Ammoniaks hinzugegeben und dann 12–24 Stdn. stehen gelassen. Dann wurde ein Überschuß von Wasser hinzugefügt, um die gesamte quecksilberorganische Verbindung auszufällen; der Niederschlag wurde abgenutscht, mit etwas Äther gewaschen und die erhaltene symmetrische quecksilberorganische Verbindung mit einem passenden Lösungsmittel im Heiß-Extraktor extrahiert und umkristallisiert.

Darstellung von Diphenylquecksilber: 10 g Phenyldiazonium-quecksilberchlorid-Doppelsalz lieferten (in Aceton und mit Aceton extrahiert) 2.8 g = 65% d. Th. Diphenylquecksilber. Schmp. 125<sup>0</sup> (Hein<sup>8)</sup>: 125<sup>0</sup>).

0.3120 g Sbst.: 0.1758 g Hg. — C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>Hg. Ber. Hg 56.56. Gef. Hg 56.35.

Darstellung von Di- $\alpha$ -naphthylquecksilber: 10 g  $\alpha$ -Naphthyl-diazonium-quecksilberchlorid-Doppelsalz (vgl. die voranstehende Mitteilung) lieferten (in Aceton und mit Aceton extrahiert) 2.6 g Di- $\alpha$ -naphthylquecksilber = 53% d. Th.; Schmp. 249<sup>0</sup> (Schröder<sup>9)</sup>: 243<sup>0</sup>).

0.3697 g Sbst.: 0.1636 g Hg. — C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>Hg. Ber. Hg 44.11. Gef. Hg 44.25.

Darstellung von Di- $p$ -tolylquecksilber: 10 g  $p$ -Tolyl-diazonium-quecksilberchlorid-Doppelsalz ergaben (in Aceton, mit Chloroform extrahiert,

<sup>7)</sup> DCl, HgCl<sub>2</sub>

<sup>8)</sup> l. c.

<sup>9)</sup> B. 12, 564 [1879].

aus Toluol umkrystallisiert) 3.4 g Di-*p*-tolylquecksilber = 76% d. Th. Schmp. 243–244<sup>0</sup> (Michaelis<sup>10</sup>): 235<sup>0</sup>.

0.1624 g Sbst.: 0.0856 g Hg. — C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>Hg. Ber. Hg 52.42. Gef. Hg 52.7.

Darstellung von Di-*p*-bromphenyl-quecksilber: 10 g *p*-Bromphenyl-diazonium-quecksilberchlorid-Doppelsalz lieferten (in Aceton, mit Chloroform extrahiert, aus Aceton umkrystallisiert) 3.0 g Di-*p*-bromphenyl-quecksilber. Schmp. 243–244<sup>0</sup> (Hein<sup>11</sup>): 244–245<sup>0</sup>.

0.1997 g Sbst.: 0.0777 g Hg. — C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>Hg. Ber. Hg 39.14. Gef. Hg 38.9.

Darstellung von Di-*p*-jodphenyl-quecksilber: Aus 10 g *p*-Jodphenyl-diazonium-quecksilberchlorid-Doppelsalz (in Aceton, mit Chloroform extrahiert) wurden 3.9 g Di-*p*-jodphenyl-quecksilber = 70% d. Th. erhalten. Die Substanz ist ein weißes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 270–272<sup>0</sup>, das in Wasser unlöslich, in Methyl- und Äthylalkohol fast unlöslich, in Chloroform und Aceton schwer löslich, in heißem Pyridin leicht löslich ist. Sie wurde aus Pyridin oder Xylol ungelöst.

0.3085 g Sbst.: 0.1185 g HgS. — C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>J<sub>2</sub>Hg. Ber. Hg 33.07. Gef. Hg 33.11.

Darstellung von Bis-2.5-dichlorphenyl-quecksilber: 10 g 2.5-Dichlorphenyl-diazonium-quecksilberchlorid-Doppelsalz lieferten (in im Kältegemisch abgekühltem Aceton, mit Chloroform extrahiert) 1.0 g, d. h. 20% d. Th., Bis-2.5-dichlorphenyl-quecksilber. Die Substanz — kleine, weiße Nadelchen — schmilzt bei 237<sup>0</sup>; sie ist in heißem Aceton, Benzol, Toluol, Äthylacetat, Chloroform gut und in kaltem Aceton, Äthylacetat, Benzol, Toluol ziemlich gut löslich; in heißem Methyl- und Äthylalkohol, sowie in kaltem Chloroform und Äther ist sie schwer, in kalten Alkoholen, Petroläther, Wasser praktisch unlöslich.

0.2367 g Sbst.: 0.0961 g Hg. — C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>Hg. Ber. Hg 40.73. Gef. Hg 40.6.

Darstellung von Di-*o*-anisylquecksilber: 10 g *o*-Anisyl-diazonium-quecksilberchlorid-Doppelsalz lieferten (in Aceton, mit Äthylacetat extrahiert) 2.8 g = 60% d. Th. Di-*o*-anisylquecksilber; Schmp. 108<sup>0</sup> (Michaelis<sup>12</sup>): 108<sup>0</sup>.

0.2611 g Sbst.: 0.1255 g Hg. — C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Hg. Ber. Hg 48.37. Gef. Hg 48.1.

Darstellung von Bis-*p*-nitrophenyl-quecksilber: 10 g *p*-Nitrophenyl-diazonium-quecksilberchlorid-Doppelsalz ergaben (in Aceton, mit Chloroform extrahiert) 0.5 g (10% d. Th.) Di-*p*-nitrophenyl-quecksilber. Diese hellgelbe, krystallinische Substanz ist in allen üblichen Lösungsmitteln sehr wenig löslich. Durch Extraktion mit heißem Äthylacetat gereinigt, zersetzt sie sich bei 320<sup>0</sup>, ohne zu schmelzen.

0.2148 g Sbst.: 0.0960 g Hg. — C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Hg. Ber. Hg 45.11. Gef. Hg 44.7.

<sup>10</sup>) B. 27, 257 [1894].

<sup>11</sup>) l. c.

<sup>12</sup>) l. c.