

und 7 ccm Dimethylsulfat (0.5 Mol.) zugesetzt; als auch diese verbraucht waren, wurden nochmals 7 ccm Lauge und 7 ccm Dimethylsulfat hinzugefügt. Dann wurde $\frac{3}{4}$ Stde. auf dem Dampfbade erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde mit 300 ccm Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Die Äther-Lösung wurde mit CaCl_2 getrocknet und der Nitro-thymol-methyläther nach dem Filtrieren durch freiwillige Verdunstung des Äthers gewonnen. Die Ausbeute war 16 g = 53%. Aus dem Rückstand von der Äther-Extraktion läßt sich durch Ansäuern das nicht methylierte Nitrothymol gewinnen.

Der Nitro-thymol-methyläther bildet nach der Reinigung durch Vakuum-Destillation und 2-maliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol feine, ganz schwach gelbliche Nadeln. Der Schmp. ist 31.5° , der Sdp. 173° (16 mm). Der Methyläther ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, in Wasser dagegen beinahe unlöslich.

0.1027, 0.1004 g Sbst.: 0.2363, 0.2317 g CO_2 , 0.0667, 0.0654 g H_2O . — 9.453 mg Sbst.: 0.556 ccm N (26° , 760 mm). — 0.2430, 0.1883 g Sbst. gaben nach Zeisel Mengen CH_3J , die 11.60, 8.95 ccm 0.0997-n. AgNO_3 verbrauchten. — 0.1339 g Sbst. wurden in Alkohol zu 100 ccm gelöst. 20 ccm dieser Lösung verbrauchten 6.62 ccm 0.117-n. TiCl_3 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}$ (209.13).

Ber. C 63.12, H 7.23, N 6.70, OCH_3 14.84, Mol.-Gew. 209.1.
Gef. „ 62.75, 62.94, „ 7.27, 7.29, „ 6.71, „ 14.77, 14.70, „ 207.5.

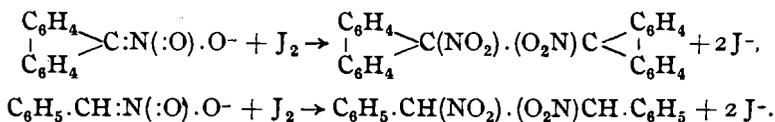
Chem. Laborat. d. Universität Kopenhagen, August 1930.

384. Costin D. Nenitzescu und Dimitrie A. Isăcescu: Über die Einwirkung von Jod und von Halogen-Derivaten auf *aci*-Nitro-alkali-Verbindungen.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Universität Bukarest.]

(Eingegangen am 11. August 1930.)

Läßt man Jod auf 9-*aci*-Nitro-fluoren-Kalium und auf *aci*-Phenyl-nitro-methan-Natrium einwirken, so wird, wie der eine von uns früher festgestellt hat¹⁾, das Alkalimetall durch das Jod herausgenommen, und es erfolgt die Vereinigung zweier Moleküle, so wie dies im Falle mancher Alkali-Enolate geschieht:



In der Hitze und bei Alkali-Überschuß erleidet ferner das *aci*-Phenyl-nitro-methan-Natrium unter der Einwirkung des Jods eine eigenartige Umwandlung, indem es in Stilben übergeht.

Es wurde nun unter etwas abweichenden Bedingungen die Einwirkung von Jod auf die obigen und auch auf andere *aci*-Nitro-alkali-Verbindungen

¹⁾ Costin D. Nenitzescu, B. 62, 2669 [1929].

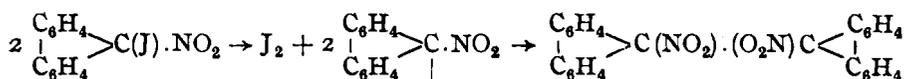
untersucht mit dem Ergebnis, daß die normalerweise zu erwartenden Jod-nitro-Verbindungen isoliert werden konnten.

Es wurden hergestellt: $p\text{-R}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{J})\cdot\text{NO}_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2$),
 α - und β - $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CH}(\text{J})\cdot\text{NO}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{J})\cdot\text{NO}_2$, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}(\text{J})\cdot\text{NO}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix}$, $\text{CH}_2(\text{J})\cdot\text{NO}_2$.

Diese sind, wie aus dem experimentellen Teil ersichtlich, flüssige und feste Körper, welche meistens bei Zimmer-Temperatur genügend beständig sind, um analysiert werden zu können. Beim Aufbewahren und beim Erhitzen zerfallen sie unter Jod-Abgabe.

Die Jod-nitro-Verbindungen interessierten uns hauptsächlich wegen ihres eventuellen Auftretens als Zwischenprodukte bei den oben erwähnten Umsetzungen der *aci*-Nitro-alkali-Verbindungen mit Jod. In der Tat erhält man bei der Umsetzung von 9-Jod-9-nitro-fluoren mit 9-*aci*-Nitro-fluoren-Kalium und von Phenyl-jod-nitro-methan mit *aci*-Phenyl-nitro-methan-Natrium die entsprechenden 1.2-Dinitro-äthane. Die Umsetzung ließ sich merkwürdigerweise auf keine der anderen Jod-nitro-Verbindungen und *aci*-Nitro-alkali-Verbindungen ausdehnen. Insbesondere die in p -Stellung mit positiverenden Gruppen ($\text{CH}_3, \text{Cl}, \text{Br}$) substituierten Derivate des *aci*-Phenyl-nitro-methan-Natriums konnten mit den entsprechenden Jod-Verbindungen nicht zur Reaktion gebracht werden. Ebenso verhielt sich das α -Naphthyl-jod-nitro-methan. In manchen Fällen beruht wohl der negative Ausfall des Versuches auf der Zersetzlichkeit der entstandenen 1.2-Dinitro-äthane. Beim p -Nitrophenyl-jod-nitro-methan und beim β -Naphthyl-jod-nitro-methan wurden z. B. stickstoff-haltige, aber einheitliche Körper erhalten, welche vielleicht sekundär aus dem 1.2-Dinitro-äthan entstanden waren.

Der thermische Zerfall der Jod-nitro-Verbindungen verläuft, wie schon erwähnt, unter Abgabe von Jod. Beim 9-Jod-9-nitro-fluoren nimmt der Vorgang einen besonders klaren Verlauf. Man erhält aus diesem Körper beim Erhitzen in Lösungsmitteln nahezu quantitativ 1.2-Dinitro-1.2-di-biphenyl-äthan und Jod. Die Geschwindigkeit der Reaktion hängt von der Siedetemperatur des Lösungsmittels ab: sie erfolgt in wenigen Minuten in Essigsäure und dauert etwa 2 Stdn. in Methylalkohol. Die Reaktion kann schwerlich anders als durch Auftreten freier Radikale, welche sich dann polymerisieren, gedeutet werden:



Der Vorgang ist dem bekannten Zerfall des Triphenyl-jod-methans in das freie Radikal und Jod analog; doch ist er hier nicht reversibel, weil das Nitro-fluorenyl, wie auch andere freie Radikale des Fluorens²⁾, eine sehr große Polymerisations-Fähigkeit besitzt. Dementsprechend neigt das 1.2-Di-

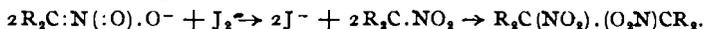
²⁾ Ziegler u. Mathes, A. 470, 116 [1930].

nitro-1.2-di-biphenylen-äthan bei der in Frage kommenden Temperatur durchaus nicht zur Dissoziation³⁾.

Die thermische Zersetzung der Jod-Derivate in Jod und freie Radikale scheint eine ganz allgemeine Erscheinung zu sein. Das Entstehen von Äthylen und Äthan beim Erhitzen des Äthyljodids⁴⁾ auf 270° dürfte auf der Disproportionierung von freiem Äthyl nach dem Wielandschen Schema beruhen. Ähnlich ließe sich auch der Zerfall des Methyljodids deuten, der Methan und Äthylen liefert. Diese beiden Verbindungen entstehen wahrscheinlich durch Disproportionierung des freien Methyls bei hoher Temperatur und werden, neben Äthan, auch in den Produkten der Explosion des Azomethans⁵⁾ gefunden, ein Vorgang, bei dem das Auftreten von freiem Methyl kaum zu bezweifeln ist. Die anderen Jod-nitro-Verbindungen zerfallen zwar auch beim Erwärmen für sich oder in Lösung unter Abgabe von Jod, doch konnte hier der organische Teil des Moleküls nicht krystallisiert gefaßt werden, vielleicht wegen der großen Veränderlichkeit der freien Radikale.

Will man sich auf Grund der üblichen Vorstellungen ein Bild machen über das, was bei der Entstehung von 1.2-Dinitro-äthanen durch Einwirkung von Jod auf *aci*-Nitro-Verbindungen innerhalb der Moleküle vorgeht, so scheinen nur drei Möglichkeiten vorhanden zu sein:

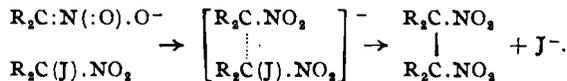
a) Die Umsetzung beruht auf einem einfachen Austausch der Ionen-Ladung mit intermediärer Bildung freier Radikale:



Ein solcher Vorgang würde dem vermutlichen Verlauf der Einwirkung von Jod auf Thiosulfat oder auf die Metallverbindungen der Mercaptane unter Bildung von Tetrathionat bzw. Disulfiden entsprechen. Diese Möglichkeit scheint ausgeschlossen; denn es entstehen unter den angewandten Bedingungen die Jod-nitro-Verbindungen, welche bei geringen Änderungen der Löslichkeits-Verhältnisse isoliert werden können.

Eine den Tatsachen entsprechende Erklärung für die Bildung der 1.2-Dinitro-äthane muß vielmehr auf dem intermediären Auftreten von Jod-nitro-Verbindungen beruhen, welche sich dann mit überschüssiger *aci*-Nitro-Verbindung umsetzen. Für diese Umsetzung sind nun wieder zwei Möglichkeiten denkbar:

b) Es entsteht intermediär eine Molekülverbindung der Jod-nitro- mit der *aci*-Nitro-Verbindung, welche in das „dimolekulare“ Produkt und ein Jod-Ion zerfällt:



Der Vorgang würde dem Michaelschen Alkylierungs-Schema der Enole⁶⁾ entsprechen.

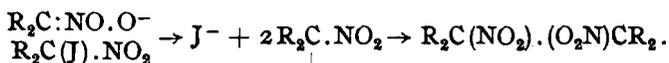
³⁾ vergl. Schlenk u. Mitarbeiter, A. **894**, 178; C. **1918**, I 413. Die Rotfärbung, welche beim Schmelzen des 1.2-Dinitro-1.2-di-biphenylen-äthans beobachtet und von den obigen Autoren dem Auftreten freier Radikale zugeschrieben wird, bleibt auch in der Kälte bestehen. Sie rührt jedoch von geringen Mengen sich bildenden Di-biphenylen-äthylens her. Der Hauptvorgang beim Schmelzen des 1.2-Dinitro-1.2-di-biphenylen-äthans besteht wahrscheinlich in der Bildung von freiem 9-Nitro-fluorenyl, welches sich durch Zerfall in Fluorenon und Stickoxyd stabilisiert.

⁴⁾ Kahan, Journ. chem. Soc. London **93**, 132; C. **1908**, I 1040.

⁵⁾ Thiele, B. **42**, 2579 [1909].

⁶⁾ vergl. H. Scheibler, A. Emden u. W. Krabbe, B. **63**, 1562 [1930].

c) Die Umsetzung der Jod-nitro- mit der *aci*-Nitro-Verbindung kann endlich durch einen Austausch der elektrischen Ladung unter Bildung freier Radikale zustande kommen:



Wenn es auch nicht möglich ist, endgültige Beweise für den einen oder den anderen dieser Reaktions-Mechanismen zu erbringen, so glauben wir doch, daß sich die Tatsachen durch das letzte Schema (c) ungezwungener wiedergeben lassen als durch die anderen.

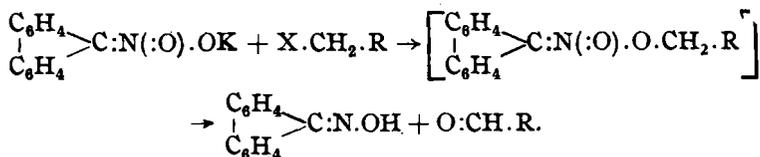
Es sprechen gegen ein Entstehen von Molekülverbindungen gemäß Schema b vor allem die Versuche, gemischte Dinitro-äthane durch Zusammenbringen von 9-Jod-9-nitro-fluoren mit *aci*-Phenyl-nitro-methan-Natrium und, umgekehrt, von Phenyl-jod-nitro-methan mit 9-*aci*-Nitro-fluoren-Kalium zu erhalten. Als einziges faßbares Produkt konnte hier immer nur 1.2-Dinitro-1.2-di-biphenylen-äthan mit großer Ausbeute gewonnen werden. Die *aci*-Nitro-alkali-Verbindung dient also lediglich zur Abspaltung des Jods aus der Jod-nitro-Verbindung. Es erfolgt dann die Polymerisation der gebildeten freien Radikale, und zwar eines jeden für sich, vielleicht wegen der verschiedenen Reaktions-Geschwindigkeit.

Sollte in den obigen Reaktionen die Bildung von 1.2-Dinitro-1.2-di-biphenylen-äthan doch auf einer intermediären Molekülverbindung beruhen, so müßte man annehmen, daß z. B. zwischen dem 9-*aci*-Nitro-fluoren-Kalium und Phenyl-jod-nitro-methan eine Umsetzung, die zu Jod-nitro-fluoren und *aci*-Phenyl-nitro-methan-Kalium führt, stattfinden kann, was wenig wahrscheinlich ist.

Schlüsse, die gegen das Entstehen einer Molekülverbindung bei der Bildung der 1.2-Dinitro-äthane sprechen, lassen sich auch aus der Einwirkung von Halogen-Verbindungen auf *aci*-Nitro-alkali-Verbindungen ziehen. Es ist nämlich nicht einzusehen, weshalb alle anderen Halogen-Derivate, zumal solche mit sehr beweglichem Halogen, sich von den Jod-nitro-Verbindungen verschieden verhalten würden und zur Bildung von Molekülverbindungen, die zu einer C-Alkylierung führen würde, nicht befähigt wären. In Wirklichkeit ist aber eine C-Alkylierung nicht zu erreichen, und es werden andere Reaktionen beobachtet.

Wir arbeiteten zunächst mit 9-*aci*-Nitro-fluoren-Kalium, das von allen untersuchten Nitro-Verbindungen am glattesten reagiert. Kocht man diese Verbindung in alkohol. Lösung mit Methyljodid, Benzylchlorid, Äthylbromid und Chlor-essigester, so entsteht neben Kaliumhalogenid Fluorenon-oxim mit über 80-proz. Ausbeute. Die Halogen-Derivate gehen dabei in Aldehyde über, was besonders im Falle des Benzylchlorids nachgewiesen wurde, wo der entstandene Benzaldehyd aus dem Reaktionsgemisch mit Wasserdampf abgetrennt und als Phenyl-hydraxon identifiziert wurde.

Es findet also eine Oxydation des Halogen-Derivats auf Kosten der Nitro-Verbindung statt, die auf die 3-wertige Oxim-Stufe reduziert wird. Intermediär dürften wohl unbeständige Nitronsäure-ester auftreten, welche sich zu Oxim und Aldehyd disproportionieren:



Sekundäre Halogen-Derivate reagieren mit 9-*aci*-Nitro-fluoren-Kalium in ähnlicher Weise und liefern neben Fluorenon-oxim Ketone. Zur Anwendung kamen Isopropylbromid und -jodid, Brom-cyclohexan und Brom-malonester. Die beiden ersten Verbindungen reagieren sehr glatt und liefern Aceton, das überdestilliert und als *p*-Nitrophenylhydrazon identifiziert wurde. Im Falle des Isopropyljodids wurde neben Fluorenon-oxim auch das Entstehen geringer Mengen von 1.2-Dinitro-di-biphenylen-äthan beobachtet. Brom-cyclohexan reagiert auch nach 8-stdg. Kochen nicht, ein Verhalten, welches der Reaktions-Trägheit des Bromatoms in dieser Verbindung zuzuschreiben ist und auch in anderen Fällen beobachtet wurde⁷⁾. Brom-malonester reagierte unter Bildung von Fluorenon-oxim und wenig 1.2-Dinitro-1.2-di-biphenylen-äthan.

Bei der Durchsicht der Literatur fanden wir, daß ein ähnliches Verhalten eines *aci*-Nitrokörpers gegenüber Halogenalkylen von Seidel⁸⁾ im Falle der Fulminursäure beobachtet und von Nef⁹⁾ in gleicher Weise gedeutet worden ist. Es wurde ein Fulminursäure-äthylester gewonnen, welcher verhältnismäßig beständig war und in Substanz gefaßt werden konnte, was uns im Falle des Nitro-fluorens nicht gelang. Erst beim Kochen mit Alkohol oder Wasser zerfällt der Fulminursäure-ester in Desoxy-fulminursäure und Aldehyd. Als Nitronsäure-ester wird ferner von Hantzsch¹⁰⁾ ein von Jovitschitsch¹¹⁾ durch Einwirkung von Äthyljodid auf Nitro-methyl-oxazolone-Silber gewonnener Äthylester angesprochen. Im Gegensatz zu den von uns als Zwischenprodukte vermuteten Nitronsäure-estern ist obiger Körper beständig und sogar zum ursprünglichen Nitrokörper verseifbar.

Nachdem sich die Umsetzung der primären und sekundären Halogen-Derivate mit *aci*-9-Nitro-fluoren-Kalium unter Bildung von Fluorenon-oxim und Aldehyd bzw. Keton als eine allgemeine Reaktion erwiesen hatte, untersuchten wir das Verhalten der Halogen-Verbindungen mit tertiär gebundenem Halogen, da in diesem Falle ein Entstehen von Carbonyl-Derivaten unmöglich ist. Am eingehendsten wurde das *tert.* Butylbromid untersucht. Die ersten Versuche zeigten, daß sich dieser Körper in siedendem Alkohol mit 9-*aci*-Nitro-fluoren-Kalium sehr leicht umsetzt und dabei Isobutylen, 1.2-Dinitro-1.2-di-biphenylen-äthan und Fluorenon-oxim liefert. Für diesen Reaktionsverlauf konnte zunächst keine Erklärung gefunden werden. Es war vielmehr, nach Analogie mit dem thermischen Zerfall anderer Ester, das Entstehen des *aci*-Nitro-fluorens zu erwarten, welcher sich unter den angewandten Reaktions-Bedingungen in das echte 9-Nitro-fluoren hätte umlagern müssen.

Da kein Anzeichen für das Entstehen anderer Körper außer den oben genannten Reaktionsprodukten gefunden werden konnte, unternahmen wir einen direkten Vergleich des auf elektrolytischem Wege gewonnenen 1.2-Dinitro-1.2-di-biphenylen-äthans¹⁾ mit dem in der Literatur als echtes 9-Nitro-fluoren beschriebenen Körper. Letzterer wurde von Wislicenus und Waldmüller¹²⁾ aus *aci*-Nitro-fluoren durch Umlagerung in siedender alkohol. Lösung erhalten. Es zeigte sich, daß beide Verbindungen, was Misch-Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften anbelangt, völlig identisch sind. Da die Konstitution des 1.2-Dinitro-1.2-di-biphenylen-äthans durch

⁷⁾ Loevenich u. Mitarbeiter, B. **62**, 3086 [1929]. ⁸⁾ B. **25**, 431, 2757 [1892].

⁹⁾ A. **280**, 331 [1894].

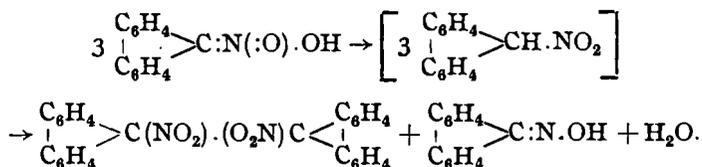
¹⁰⁾ B. **29**, 2263 [1896].

¹¹⁾ B. **28**, 2093 [1895].

¹²⁾ B. **41**, 3334 [1908].

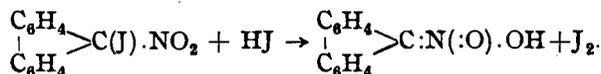
seine Bildung aus dem Graebeschen Kohlenwasserstoff¹³⁾ und durch Elektrolyse des *g-aci*-Nitro-fluorens im Sinne der genannten Formel eindeutig festgelegt ist, so kommt dem angeblichen echten *g*-Nitro-fluoren dieselbe Konstitution zu. Für diese Anschauung sprechen auch die physikalischen Eigenschaften des sog. *g*-Nitro-fluorens. Insbesondere sind der hohe Schmelzpunkt (184°, höher gelegen als derjenige der entsprechenden *aci*-Nitro-Verbindung, 132°) und die geringe Löslichkeit (im Vergleich zu verwandten Verbindungen, wie z. B. *g*-Brom-*g*-nitro-fluoren) charakteristisch für einen Körper der doppelten Molekülgröße. Die Überführung des nunmehr als 1,2-Dinitro-1,2-di-biphenyl-äthan erkannten Körper in *g-aci*-Nitro-fluoren-Kalium, welche angeblich mit Kaliumäthylat zu erreichen ist, können wir auch nicht bestätigen.

Der seltsame Übergang des *g-aci*-Nitro-fluorens in 1,2-Dinitro-1,2-di-biphenyl-äthan beim Kochen seiner alkohol. Lösung beruht auf einer Disproportionierung seines Moleküls und ist von der Bildung von Fluorenonoxim begleitet. Die Erscheinung läßt sich durch folgendes Reaktionsschema wiedergeben:



Die halb quantitative Ausführung des Versuches ergab, daß die Mengen der beiden Reaktionsprodukte vorzüglich mit der Theorie übereinstimmen. In obiger Reaktion dürfte sich intermediär das bis jetzt noch nicht bekannte echte *g*-Nitro-fluoren bilden. Die Disproportionierung dieses Körpers zur Dinitro-Verbindung und dem Oxim beruht wahrscheinlich auf der durch die Nitrogruppe bewirkten enormen Labilisierung des Methanwasserstoffatoms, welches sich als solches (nicht als Ion, wie in der *aci*-Verbindung) vom zentralen C-Atom löst und von einem anderen Molekül aufgefangen wird. Es hinterbleibt das sehr unbeständige freie Radikal des *g*-Nitro-fluorens, welches sich zum Dinitrokörper dimerisiert.

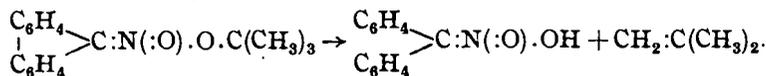
Versuche, das echte *g*-Nitro-fluoren durch Umlagerung der *aci*-Nitro-Verbindung unter milden Bedingungen zu erhalten, führten nicht zum Ziele. Ebenso wenig konnten wir diesen Körper durch Reaktion des *g*-Jod-*g*-nitro-fluorens mit Jodwasserstoff darstellen, eine Methode, die bei anderen Jod-nitro-Verbindungen glatt zum Ziele führte. Im gegenwärtigen Falle erhielten wir statt des erwarteten *g*-Nitro-fluorens das *g-aci*-Nitro-fluoren ohne jede Beimengung:



Das echte *g*-Nitro-fluoren scheint also nicht existenzfähig oder zumindest sehr unbeständig zu sein: es lagert sich entweder in die *aci*-Verbindung um oder erleidet Disproportionierung bei höherer Temperatur.

¹³⁾ Graebe u. Stindt, A. 291, 4 [1896]; Schlenk, Raky u. Bornhardt, C. 1913, I 413.

Was die Umsetzung des *9-aci*-Nitro-fluoren-Kaliums mit dem *tert.* Butylbromid anbelangt, so ist ihr Mechanismus wahrscheinlich folgender: es bildet sich zunächst ein Nitronsäure-ester, welcher in Isobutylen und *9-aci*-Nitro-fluoren zerfällt:



Führt man die Reaktion bei Zimmer-Temperatur aus, so läßt sich die *aci*-Nitro-Verbindung mit guter Ausbeute gewinnen. In siedendem Alkohol zersetzt sich aber der *aci*-Nitrokörper, und man erhält, wie oben erwähnt, 1.2-Dinitro-1.2-di-biphenylen-äthan und Fluorenon-oxim.

Außer *tert.* Butylbromid wurden Benzyl-dimethyl-brom-methan und Triphenyl-chlor-methan mit *9-aci*-Nitro-fluoren-Kalium zur Reaktion gebracht. Es wurden in beiden Fällen 1.2-Dinitro-1.2-di-biphenylen-äthan und Fluorenon-oxim erhalten. Pikrylchlorid und α -Brom-isobuttersäure-ester reagierten auch bei längerem Kochen nicht.

Es wurde ferner auch die Einwirkung von Methyljodid auf *aci*-Phenyl-nitro-methan-Natrium und auf *aci-p*-Bromphenyl-nitro-methan-Natrium untersucht. Diese Reaktionen verlaufen viel weniger glatt als die des *aci*-Nitro-fluorens. Als einzige eindeutig identifizierte Produkte konnten wir Stilben, bzw. 4.4'-Dibrom-stilben, fassen. Mit *tert.* Butylbromid reagiert *aci*-Phenyl-nitro-methan-Natrium unter Bildung von Phenyl-nitro-methan.

Die Bildung der Stilbene, welche sehr glatt beim Kochen sämtlicher untersuchten primären *aci*-Nitro-alkali-Verbindungen mit Jod bei großem Alkali-Überschuß erfolgt, beruht nicht auf dem intermediären Auftreten von Jod-nitro-Verbindungen. Zwar zerfallen letztere beim Kochen in alkalischer Lösung leicht unter Bildung von Stilben:



Die Ausbeute der Reaktion ist aber gering, während der Hauptteil der Jod-nitro-Verbindung in die entsprechende Säure und den Aldehyd übergeht. Andererseits vermag eine bestimmte Jod-Menge bei Gegenwart eines großen Überschusses an Phenyl-nitro-methan die vierfache Stilben-Menge zu erzeugen, die entstehen würde, wenn der Vorgang quantitativ über die Jod-nitro-Verbindung verlaufen würde. Dem Jod kommt also eine katalytische Wirkung zu.

Beschreibung der Versuche.

9-Jod-9-nitro-fluoren.

1.25 g *9-aci*-Nitro-fluoren-Kalium werden in 20 ccm Wasser gelöst, mit 20 ccm Alkohol versetzt und bei 0° 0.6 g Jod in 10 ccm Alkohol zugegeben. Die Farbe des Jods verschwindet sofort, und die Lösung trübt sich gegen Ende. Das Produkt wird durch Wasser gefällt und aus Alkohol rasch umkrystallisiert. Gelbe Krystalle mit Schmp. 86°. Wenige Grade über dem Schmp. zersetzt sich der Körper stürmisch unter Jod-Abgabe.

Zur Bestimmung des Jods wurde der Körper (und sämtliche weiter unten beschriebenen Jod-nitro-Verbindungen) in Alkohol gelöst, mit verd. Schwefelsäure und Kaliumjodid-Lösung versetzt und das Jod mit Thiosulfat titriert.

0.2642 g Sbst.: 0.4464 g CO₂, 0.0620 g H₂O. — 22.930 mg Sbst.: 0.796 ccm N (15°, 762 mm). — 0.2194 g Sbst.: 13.0 ccm ¹/₁₀-n. Na₂S₂O₃.
C₁₃H₈O₂NJ. Ber. C 46.35, H 2.85, N 4.15, J 37.66. Gef. C 46.10, H 2.62, N 4.12, J 37.61.

1.2-Dinitro-1.2-di-biphenylen-äthan.

a) 0.1 g 9-Jod-9-nitro-fluoren wird in 2 ccm Methylalkohol gelöst und gekocht. Die frisch bereitete Lösung färbt Stärke-Lösung nicht. Nach 2 Stdn. bildet sich viel Jod. Die Lösung wurde mit Wasser gefällt, mit Schwefeldioxyd entfärbt. Es wurden so 0.06 g 1.2-Dinitro-1.2-di-biphenylen-äthan vom Schmp. 182° erhalten, was nahezu der quantitativen Ausbeute entspricht. Beim Kochen von 9-Jod-9-nitro-fluoren mit Eisessig oder Wasser ist die Zersetzung fast momentan.

b) 2.9 g 9-Brom-9-nitro-fluoren, in Methylalkohol gelöst, werden mit einer Lösung von 1.7 g Natriumjodid im selben Lösungsmittel versetzt. Schon bei Zimmer-Temperatur scheidet sich Jod ab, und man erhält nach kurzem Kochen 1.1 g 1.2-Dinitro-1.2-di-biphenylen-äthan.

c) 0.7 g 9-Brom-9-nitro-fluoren werden mit 0.6 g 9-*aci*-Nitro-fluoren-Kalium 1 Stde. in Alkohol gekocht. Man erhält 1.3 g 1.2-Dinitro-1.2-di-biphenylen-äthan oder fast die quantitative Ausbeute.

d) 0.3 g 9-Jod-9-nitro-fluoren werden mit 0.15 g *aci*-Phenyl-nitro-methan-Natrium in Alkohol gekocht. Mit Wasser werden 0.19 g in rohem Zustand nicht sehr reines 1.2-Dinitro-1.2-di-biphenylen-äthan gefällt. Ein anderer Körper konnte nicht isoliert werden. Ein ähnliches Ergebnis wurde bei der Umsetzung von Phenyl-jod-nitro-methan mit *aci*-9-Nitro-fluoren-Kalium erhalten.

Phenyl-jod-nitro-methan.

3.2 g *aci*-Phenyl-nitro-methan werden in 10 ccm Wasser gelöst und auf 0° gekühlt. Es wird dann eine ebenfalls gekühlte Lösung von 3.9 g Jod in 25 ccm Kaliumjodid-Lösung zugesetzt. Auf dem Boden des Gefäßes setzt sich ein Öl ab, das mit Äther extrahiert wird. Nach Verdampfen des Äthers hinterbleibt ein gelbes Öl, das bei längerem Aufbewahren Jod ausscheidet. Der Körper ist nicht vollkommen rein.

0.2680 g Sbst.: 0.3150 g CO₂, 0.0680 g H₂O. — 19.140 mg Sbst.: 0.904 ccm N (15°, 767 mm). — 0.2397 g Sbst.: 18.0 ccm ¹/₁₀-n. Na₂S₂O₃.

C₇H₆O₂NJ. Ber. C 31.23, H 2.24, N 5.20, J 47.16. Gef. C 32.07, H 2.83, N 5.65, J 47.64.

1.2-Diphenyl-1.2-dinitro-äthan.

a) Dieser Körper bildet sich unter denselben Bedingungen wie Phenyl-jod-nitro-methan, wenn man durch Alkohol-Zugabe dafür sorgt, daß intermediär sich bildende Jod-nitro-Verbindung nicht ausfällt¹⁴⁾.

b) 0.8 g *aci*-Phenyl-nitro-methan-Natrium werden in 2 ccm Wasser gelöst und bei 0° mit 1.3 g in 15 ccm Alkohol gelöstem Phenyl-jod-nitro-methan versetzt. Nach ¹/₂ Stde. scheiden sich Krystalle von dem in der Überschrift genannten Körper aus, deren Menge durch Wasser-Zusatz erhöht wird. Schmp. 150—151°.

Zahlreiche Versuche, Phenyl-jod-nitro-methan mit *p*-Tolyl-*aci*-nitro-methan-Natrium und mit *p*-Bromphenyl-*aci*-nitro-methan-Natrium zu kondensieren, blieben ohne Erfolg.

¹⁴⁾ siehe die Vorschrift I. Mitteil.: B. 62, 2669 [1929].

Stilben.

a) 1 g Phenyl-jod-nitro-methan werden in 20 ccm 20-proz. Natronlauge gelöst, wobei ein geringer Teil ungelöst bleibt. In der Kälte werden gelbe, sehr zersetzliche Krystalle beobachtet, welche wohl die Formel der entsprechenden *aci*-Nitro-alkali-Verbindung besitzen. Nach 3-stdg. Kochen werden 0.15 g Stilben erhalten.

b) 5 g *aci*-Phenyl-nitro-methan-Natrium werden mit 40 ccm 10-proz. Natronlauge und 0.8 g Jod gekocht. Nach 3 Stdn. werden 1.9 g sehr reines Stilben erhalten (berechnete Ausbeute 0.57 g). Die Mutterlauge scheidet nach Jod-Zugabe und Kochen weitere Mengen Stilben aus. Es wurden aus der Restlösung Benzaldehyd und Benzoesäure isoliert.

p-Tolyl-jod-nitro-methan.

3.4 g *p*-Tolyl-*aci*-nitro-methan-Natrium werden, wie oben für das entsprechende Phenyl-Derivat beschrieben, mit einer Lösung von 3.2 g Jod behandelt. Man erhält ein gelbes Öl, welches weniger leicht Jod abgibt als Phenyl-jod-nitro-methan.

0.2182 g Sbst.: 0.2767 g CO₂, 0.0618 g H₂O. — 16.586 mg Sbst.: 0.686 ccm N (16°, 763 mm). — 0.2167 g Sbst.: 15.6 ccm ¹/₁₀-n. Na₂S₂O₃.

C₈H₈O₂NJ. Ber. C 34.68, H 2.91, N 5.05, J 45.82. Gef. C 34.60, H 3.61, N 4.90, J 45.68.

Beim Kochen des Körpers mit Natronlauge und beim Behandeln des *p*-Tolyl-*aci*-nitro-methan-Natriums mit Jod bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge wurde das 4.4'-Dimethyl-stilben vom Schmp. 179–180° erhalten.

p-Chlorphenyl-jod-nitro-methan.

Der Körper wurde, wie oben für die ähnlichen Verbindungen angegeben, dargestellt. Er bildet citronengelbe Krystalle, welche bei 30° schmelzen und sich in der Capillare bei 173° stürmisch unter Jod-Abgabe zersetzen.

0.2399 g Sbst.: 0.2480 g CO₂, 0.0410 g H₂O. — 12.252 mg Sbst.: 0.505 ccm N (18°, 762 mm). — 0.2100 g Sbst.: 7.05 ccm ¹/₁₀-n. Na₂S₂O₃.

C₇H₅O₂NCIJ. Ber. C 28.26, H 1.69, N 4.71, J 42.76. Gef. C 28.20, H 1.91, N 4.83, J 42.61.

Das 4.4'-Dichlor-stilben¹⁵⁾ wurde nach den oben beschriebenen Methoden erhalten und schmilzt bei 174°. Aus der Mutterlauge wurden *p*-Chlor-benzoesäure vom Schmp. 236° und *p*-Chlor-benzaldehyd vom Schmp. 47° isoliert.

p-Bromphenyl-jod-nitro-methan.

Der Körper wurde wie die ähnlich gebauten Verbindungen dargestellt. Er bildet gelbe Krystalle, welche bei 35° schmelzen, sich gegen 135° färben und bei 165° unter Jod-Abgabe zersetzen.

0.3582 g Sbst.: 0.3192 g CO₂, 0.0534 g H₂O. — 9.416 mg Sbst.: 0.351 ccm N (18°, 766 mm). — 0.0813 g Sbst.: 4.8 ccm ¹/₁₀-n. Na₂S₂O₃.

C₇H₅O₂NBrJ. Ber. C 24.58, H 1.47, N 4.1, J 37.12. Gef. C 24.31, H 1.66, N 4.4, J 37.46.

¹⁵⁾ Wahrscheinlich identisch mit einem durch Chlorieren von Dibenzyl erhaltenen *x,x'*-Dichlor-stilben vom Schmp. 170°, Kade, Journ. prakt. Chem. [2] 19, 466 [1897].

Das nach den beiden beschriebenen Methoden erhaltene Stilben zeigte den Schmp. 208°. Aus der Mutterlauge wurde *p*-Brom-benzoesäure vom Schmp. 246° erhalten.

p-Nitrophenyl-jod-nitro-methan.

Nach der üblichen Methode dargestellt, bildet der Körper farblose Krystalle, welche, in kleinen Anteilen aus Alkohol umkrystallisiert, bei 90° schmelzen und sich heftig bei 150° zersetzen. Das Produkt war aber offenbar nicht rein und färbte sich rasch beim Aufbewahren.

0.1360 g Sbst.: 0.1436 g CO₂, 0.0274 g H₂O. — 0.1210 g Sbst.: 15.5 ccm ¹/₁₀-n. Na₂S₂O₃, C₇H₅O₄N₂J. Ber. C 27.29, H 1.63, J 41.21. Gef. C 28.8, H 2.25, J 40.65.

Beim Umsatz dieses Jod-nitro-Produkts mit *p*-Nitrophenyl-nitro-methan-Natrium oder durch Einwirkung von Jod auf letzteren Körper in wäßrig-alkohol. Lösung, wird ein Körper erhalten, welcher roh gegen 95° schmilzt und dessen Schmp. beim Umkrystallisieren dauernd steigt, wobei offenbar Zersetzung erfolgt. Der Stickstoff-Gehalt des unreinen Körpers (13% statt 15.5%) deutet darauf hin, daß wenigstens teilweise Kondensation zum 1.2-Dinitrokörper erfolgte, welcher unbeständig zu sein scheint.

α-Naphthyl-jod-nitro-methan.

Der Körper wurde nach der allgemeinen Methode erhalten. Er bildet aus Alkohol schöne Krystalle, welche bei 74° schmelzen und sich zwischen 110° und 135° zersetzen.

0.1268 g Sbst.: 0.1952 g CO₂, 0.0304 g H₂O. — 13.930 mg Sbst.: 0.536 ccm N (15°, 762 mm). — 0.0938 g Sbst.: 6.0 ccm ¹/₁₀-n. Na₂S₂O₃. C₁₁H₈O₂NJ. Ber. C 42.19, H 2.57, N 4.47, J 40.55. Gef. C 42.00, H 2.68, N 4.57, J 40.59.

Das aus obigem Körper gewonnene 1.2-Di-α-naphthyl-äthylen schmolz bei 160°.

β-Naphthyl-jod-nitro-methan.

Der Körper bildet schöne Krystalle, welche bei 60° schmelzen und sich bei 105° heftig zersetzen.

11.582 mg Sbst.: 0.455 ccm N (23°, 757 mm). — 0.1202 g Sbst.: 154 ccm ¹/₁₀-n. Na₂S₂O₃.

C₁₁H₈O₂NJ. Ber. N 4.47, J 40.55. Gef. N 4.51, J 40.65.

Zur Darstellung des 1.2-Dinitrokörpers wurde obige Jod-nitro-Verbindung mit der äquivalenten Menge *aci*-β-Naphthyl-nitro-methan-Natrium in alkohol. Lösung versetzt. Der erhaltene Körper schmilzt unscharf bei 195° und ist stickstoff-haltig. Durch Umlösen aus verschiedenen Lösungsmitteln steigt der Schmelzpunkt, ohne daß Konstanz zu erreichen ist, bis auf 236°. Dabei sinkt der Stickstoff-Gehalt bis auf etwa 4% unter den errechneten Wert.

Diphenyl-jod-nitro-methan.

Beim Behandeln des *aci*-Diphenyl-nitro-methan-Natriums in der üblichen Weise mit weniger als der berechneten Menge Jod erhält man einen schönen gelben Körper vom Schmp. 62°. Bei 64° schon erfolgt in der Capillare Zersetzung unter Jod-Abgabe. Der Körper kann weder getrocknet, noch aufbewahrt werden; denn spätestens ¹/₂ Stde. nach der Darstellung setzt eine plötzliche Zersetzung ein, welche sich durch die ganze Masse ausbreitet.

Jod-nitro-methan.

6.1 g Nitro-methan werden in der Kälte in 50 ccm 2-n. Natronlauge gelöst und sofort mit 150 ccm einer Jod-Kaliumjodid-Lösung, 18 g Jod enthaltend, bei 0° versetzt. Die schwach gelbe Flüssigkeit wird öfters mit Äther extrahiert und im Vakuum eingedampft. Es hinterbleibt ein gelbes Öl, welches nicht destilliert werden konnte.

0.1731 g Sbst.: 10.7 ccm N (18°, 762 mm). — 0.2114 g Sbst.: 22.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. $\text{CH}_2\text{O}_2\text{NJ}$. Ber. N 7.49, J 67.91. Gef. N 7.21, J 67.96.

Der Körper reizt heftig zu Tränen und scheidet beim Aufbewahren langsam Jod aus.

Umsatz von 9-*aci*-Nitro-fluoren-Kalium mit Methyljodid.

1.2 g 9-*aci*-Nitro-fluoren-Kalium werden in wenig Alkohol gelöst und ca. 4 Stdn. mit 2 g farblosem Methyljodid gekocht. Es beginnt bald die Abscheidung von Jodkalium. Durch Wasser wird ein Öl gefällt, welches momentan erstarrt. Der Körper wird mit wenig Alkohol und Äther gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 192°; Misch-Schmp. mit Fluorenon-oxim, aus Fluorenon und Hydroxylamin gewonnen, 192°.

Umsatz von 9-*aci*-Nitro-fluoren-Kalium mit Benzylchlorid.

5 g 9-*aci*-Nitro-fluoren werden in 80 ccm Alkohol gelöst und mit 2.6 g Benzylchlorid in 10 ccm Alkohol versetzt. Nach dem Kochen werden 160 ccm Flüssigkeit mit Wasserdampf überdestilliert und mit 3 g Phenyl-hydrazin, gelöst in verd. Essigsäure, versetzt. Es scheidet sich sofort das Phenyl-hydrazon des Benzaldehyds aus, welches durch Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat identifiziert wurde. Ausbeute 2 g, entsprechend 51% d. Th. Der Rückstand der Wasserdampf-Destillation beträgt 3.4 g Fluorenon-oxim = 87% d. Th. Äthylbromid reagiert wie die beiden erwähnten Halogenverbindungen, doch ist ein längeres Kochen (ca. 8 Stdn.) erforderlich. Chlor-essigester reagiert dagegen leicht.

Umsatz von 9-*aci*-Nitro-fluoren-Kalium mit Isopropyljodid.

2.3 g 9-*aci*-Nitro-fluoren-Kalium werden mit 2 g farblosem Isopropyljodid 2 Stdn. in Alkohol gekocht und dann der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Der Rückstand der Destillation ist ein Gemisch von Fluorenon-oxim und 1.2-Dinitro-1.2-di-biphenylen-äthan, welche mit Alkohol getrennt werden. Es ließen sich so Fluorenon-oxim vom Schmp. 192° und 1.2-Dinitro-1.2-di-biphenylen-äthan vom Schmp. 182° erhalten. Das Mengenverhältnis der beiden Verbindungen ist ungefähr 1 : 10.

Das Destillat ist durch Jod verunreinigt. Es wurde deshalb mit Thio-sulfat entfärbt, ein zweitesmal destilliert und mit einer Lösung von 0.5 g *p*-Nitrophenyl-hydrazin in 10 ccm 30-proz. Essigsäure versetzt. Am nächsten Tag wurden mit Wasser die schönen gelben Nadeln des *p*-Nitrophenyl-hydrazons vom Schmp. 150—151° gefällt.

5.856 mg Sbst.: 1.116 ccm N (24°, 757 mm). — $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. N 21.76. Gef. N 21.81.

Isopropylbromid reagiert ebenfalls sehr glatt. Hier wurde das Entstehen von 1.2-Dinitro-1.2-di-biphenylen-äthan nicht beobachtet. Brom-cyclohexan reagiert auch nach längerem Kochen nicht. Es wurde beim

Ansäuern das 9-*aci*-Nitro-fluoren erhalten. Brom-malonsäure-ester reagiert leicht unter Bildung von Fluorenon-oxim und 1.2-Dinitro-1.2-di-biphenylen-äthan.

1.2-Dinitro-1.2-di-biphenylen-äthan und Fluorenon-oxim aus 9-*aci*-Nitro-fluoren.

5 g 9-*aci*-Nitro-fluoren-Kalium werden in Wasser gelöst und bei 0° angesäuert. Es scheidet sich das 9-*aci*-Nitro-fluoren aus, welches filtriert, mit Wasser gewaschen und möglichst quantitativ in einen Kolben übergeführt wird. Es werden 50 ccm Alkohol zugesetzt und 1½ Stdn. gekocht, wobei das Präparat auch am Anfang nicht ganz in Lösung geht. Durch Vorversuche stellten wir fest, daß erst nach 1-stdg. Kochen das 9-*aci*-Nitro-fluoren vollständig verschwindet. Das Reaktionsgemisch wird nach Zusatz von Wasser filtriert und wiederholt mit 10-proz. Kalilauge extrahiert, bis kein Fluorenon-oxim mehr in Lösung geht. Es wurden so 1.2 g Fluorenon-oxim (berechnet 1.3 g) und 2.7 g 1.2-Dinitro-1.2-di-biphenylen-äthan (berechnet 2.8 g) gewonnen. Letzteres läßt sich am besten aus Benzol umkristallisieren. Schmp. 183–184°, Misch-Schmp. mit einem durch Elektrolyse gewonnenen Dinitrokörper 183°.

Umsatz von *tert.* Butylbromid mit 9-*aci*-Nitro-fluoren-Kalium.

52 g 9-*aci*-Nitro-fluoren-Kalium werden in 250 ccm Alkohol warm gelöst und zu der siedenden Lösung ziemlich rasch mittels eines Tropftrichters 32 g *tert.* Butylbromid zugegeben. Das entweichende Isobutylen wurde durch einen Rückflußkühler in eine kleine, außen gekühlte, mit 5 ccm Brom beschickte Waschflasche geleitet. Die Entwicklung von Isobutylen ist bei der Reaktion sehr heftig und läßt nach ½ Stde. nach. Das Brom wird nahezu vollständig entfärbt. Das erhaltene Öl wurde mit Wasser und Bisulfit-Lösung gewaschen, getrocknet und destilliert. Der Hauptteil geht zwischen 146° und 148° über und ist somit Dibrom-isobutan. Die Ausbeute beträgt 18.4 g, 50% d. Th. Ein anderes Gas außer Isobutylen entsteht bei der Reaktion nicht. Der Kolben-Inhalt wurde mit Wasser gefällt, gründlich gewaschen und mit 10-proz. Kalilauge extrahiert. Es wurden so 8.5 g Fluorenon-oxim und ca. 30 g an rohem 1.2-Dinitro-1.2-di-biphenylen-äthan erhalten.

Führt man obigen Versuch auf ähnliche Weise, jedoch bei Zimmer-Temperatur aus, so beginnt nach kurzer Zeit die Ausscheidung eines Niederschlages, und es erstarrt bald die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Krystallbrei. Der grünlich gelbe Körper schmilzt bei 139° und zeigt sämtliche Merkmale des 9-*aci*-Nitro-fluorens.

0.0868 g Sbst.: 0.2398 g CO₂, 0.0388 g H₂O.

C₁₃H₉O₂N (211.1). Ber. C 75.69, H 4.40. Gef. C 75.37, H 5.00.

9-*aci*-Nitro-fluoren aus 9-Jod-9-nitro-fluoren.

2.8 g 9-Jod-9-nitro-fluoren werden in Alkohol gelöst und mit je 20 ccm 10-proz. Kaliumjodid-Lösung und verd. Schwefelsäure behandelt. Nach Entfärben des ausgeschiedenen Jods mit verd. Thiosulfat-Lösung und Zusatz von Wasser scheidet sich ein voluminöser grünlicher Niederschlag von 9-*aci*-Nitro-fluoren aus. Auf ganz ähnliche Weise reagiert das 9-Brom-9-nitro-fluoren mit Kaliumjodid.

Das so erhaltene *9-aci*-Nitro-fluoren zeigt in frischem Zustand einen Schmp. 145–150°. Einmal ist sogar der Schmp. 157° beobachtet worden. Beim Trocknen des Präparats im Vakuum-Exsiccator geht der Schmp. auf den von Wislicenus und Waldmüller angegebenen Wert von 132° herunter. Dabei hellt sich die Farbe sichtlich auf. Aus *9-aci*-Nitro-fluoren-Kalium durch Ansäuern gewonnenes *9-aci*-Nitro-fluoren schmilzt auch, wenn frisch bereitet, gegen 150° und zeigt nach mehrtägigem Aufbewahren einen tieferen Schmelzpunkt.

Sämtliche Präparate sind *9-aci*-Nitro-fluoren; denn sie lösen sich glatt in verd. Kalilauge, werden mit Säuren wieder gefällt und zeigen mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung die charakteristische Grünfärbung. Worauf die Schmp.-Schwankungen beruhen, vermögen wir nicht anzugeben.

Umsatz von *aci*-Phenyl-nitro-methan-Natrium mit Methyljodid.

3.2 g *aci*-Phenyl-nitro-methan-Natrium werden in verd. Alkohol 4 Std. mit 4 g vollkommen farblosem Methyljodid gekocht. Wasser fällt ein Öl aus, welches nach Benzaldehyd riecht und dessen Phenyl-hydrason leicht ergibt. Beim Aufbewahren scheidet dieses Öl schöne Stilben-Krystalle aus, welche, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 124° schmolzen und durch Misch-Schmelzpunkt identifiziert wurden. Aus *p*-Bromphenyl-nitro-methan-Natrium wurde auf ähnliche Weise 4.4'-Dibrom-stilben vom Schmp. 204° erhalten.

Beim Kochen von Phenyl-nitro-methan-Natrium mit *tert.* Butylbromid in alkohol. Lösung und Fällern mit Wasser erhält man Phenyl-nitro-methan in guter Ausbeute. Zur Identifizierung wurde es mit Na-Äthylat in die Natrium-Verbindung übergeführt und diese mit Eisenchlorid behandelt, worauf es die charakteristische Färbung ergab.

385. A. N. Nesmejanow und K. A. Kozeschkow:
Die Reaktion von quecksilber-organischen Verbindungen mit Salzen
des zwei-wertigen Zinns als Methode zur Darstellung von zinn-
organischen Verbindungen.

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. I. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 14. Juli 1930.)

Für die Synthese der einfachsten aromatischen zinn-organischen Verbindungen kann als wichtigstes Verfahren die Grignardsche Reaktion betrachtet werden. Sie wurde von E. Krause¹⁾ mit Erfolg zur Darstellung aromatischer Verbindungen auch mit Substituenten im Kern angewandt. Doch beschränkt sich selbstverständlich die Auswahl der Substituenten auf solche, die weder von Magnesium noch von Aryl-magnesium-halogeniden wesentlich angegriffen werden.

In dieser Untersuchung stellten wir uns als Ziel auf, eine Methode auszuarbeiten, welche möglichst frei von den oben erwähnten Einschränkungen sein sollte. Man konnte voraussetzen, daß quecksilber-organische Verbindungen analog den Quecksilbersalzen durch die Salze des 2-wertigen Zinns

¹⁾ B. 62, 2235 [1929].