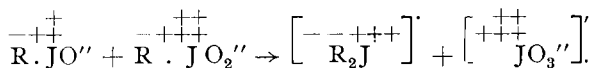
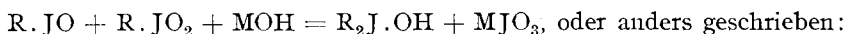


**37. A. N. Nesmejanow und L. G. Makarowa: Aus dem Gebiet der organischen Quecksilber-Verbindungen, V. Mitteil.<sup>1)</sup>: Arylierung von Quecksilberoxyd mittels aromatischer Jodo-Verbindungen.**

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie, N. I. I. F. Moskau.]

(Eingegangen am 2. Dezember 1932.)

Bekanntlich wurden Jodonium-Basen zum erstenmal von V. Meyer<sup>2)</sup> durch Zusammenwirken wäßriger Lösungen von Jodoso- und Jodo-Verbindungen in Gegenwart von Silberoxyd (oder Ätzalkali) dargestellt. Hierbei wird das Sauerstoffatom der Jodoso-Verbindung gegen das Aryl-Radikal der Jodo-Verbindung ausgetauscht, und die Rolle des Silberoxyds, bei dessen Verwendung bessere Ausbeuten erzielt werden als mit Ätzalkali, besteht wahrscheinlich darin, daß es die entstandene Jodsäure durch Fällen völlig aus der Reaktion ausschaltet. Die Umsetzung verläuft nach folgendem Schema:



Aus dieser Reaktion von V. Meyer ergibt sich, daß Jodo-Verbindungen arylierende Agenzien mit ganz besonderen Eigenschaften sind. Während die gewöhnlichen arylierenden (bzw. alkylierenden) Mittel, wie organische Verbindungen des Magnesiums, des Zinks und der Metalle der I. Gruppe, als Reduktionsmittel wirken und die Reaktion häufig in besonderer Richtung verlaufen lassen, zeigen die Jodo-Verbindungen oxydierende Eigenschaften, was ihre Verwendung in Fällen gestattet, wo die Anwendung von Grignard-Reagenzien und ähnlichen Stoffen ausgeschlossen ist. Da die Reaktion von V. Meyer in Wasser verläuft, so hat sie außerdem eine ganze Reihe von Anwendungs-Möglichkeiten bei solchen Verbindungen, die sich in Wasser, aber nicht in Kohlenwasserstoffen oder Äther, den gewöhnlichen Lösungsmitteln bei Arylierungen durch metallorganische Verbindungen, lösen.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt, um die arylierenden Eigenschaften der Jodo-Verbindungen gegenüber anderen als Jodoso-Verbindungen zu untersuchen, und zwar wurde Quecksilberoxyd gewählt, weil es als schwache zweiwertige Base mit deutlichen oxydierenden Eigenschaften und geringer Löslichkeit in Wasser oder anderen Lösungsmitteln eine gewisse Analogie mit den Jodoso-Verbindungen aufweist. Es hat sich gezeigt, daß die Reaktion in der Tat analog der V. Meyerschen nach der Gleichung:  $R.JO_2 + HgO \rightarrow R.Hg' + JO_3'$  verläuft, und die Reaktions-Bedingungen mit denjenigen der V. Meyerschen übereinstimmen. Die Umsetzung vollzieht sich schon in der Kälte bei Gegenwart jeder Art von Alkali (beim Schütteln), besser bei Anwendung von frisch gefälltem Silberoxyd. Am vollständigsten verläuft sie, wenn ein Gemisch von Jodo-Verbindung, frisch gefälltem Quecksilberoxyd und Silberoxyd in Wasser zum Sieden erhitzt wird. Die in Wasser gelöste organische Quecksilber-Base könnte zwar als solche isoliert werden, wird aber einfacher in Form des

<sup>1)</sup> III. und IV. Mitteil.: Journ. allgem. Chem. (russ.) **1**, 598, 1163 [1932].

<sup>2)</sup> V. Meyer, Hartmann, B. **27**, 503 [1894].

Chlorids oder Bromids durch Zusatz der entsprechenden Halogenmetall-Lösungen ausgefällt. Untersucht wurden, außer Jodo-benzol selbst, seine Derivate: *p*-Jodo-toluol, *o*-, *m*- und *p*-Chlor-jodo-benzol, ferner *o*-, *m*- und *p*-Nitro-jodo-benzol. Die Ausbeute betrug gewöhnlich 80 bis 90 % d. Th., nur bei den Nitro-jodo-benzolen ist sie etwas niedriger, ohne daß man aber prinzipielle Unterschiede wahrnehmen könnte. Es bestätigt sich also, daß Jodo-Verbindungen dem Quecksilberoxyd gegenüber vortreffliche Arylierungsmittel sind; untersucht soll noch werden, wie weit sie allgemein im Gebiet der metallorganischen Verbindungen als Arylierungs-Agenzien verwendbar sind.

### Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Jodo-benzol auf Quecksilberoxyd in Gegenwart von Ätzalkali: Ein Gemisch von 1.18 g (0.005 Mol.)  $C_6H_5 \cdot JO_2$  mit 1.9 g HgO-Paste<sup>3)</sup> und 40 ccm 10-proz. KOH wurde 8 Stdn. auf der Schüttelmaschine geschüttelt; dann wurde die Lösung abfiltriert, der Rückstand mit sehr viel heißem Wasser ausgewaschen und das Filtrat mit einem Überschuß von konz. wäßriger KBr-Lösung und Essigsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Der Niederschlag wurde aus Aceton umgelöst. Ausbeute 0.35 g = 19.6 % d. Th. an Phenyl-quecksilberbromid, Schmp. 275° (Hilpert, Grüttner<sup>4)</sup>: 275°).

Durch Erwärmen anstatt Schütteln wurde die Ausbeute nicht verbessert. Bei der Einwirkung von Jodo-benzol auf Quecksilberoxyd in Gegenwart von Silberoxyd in der Kälte unter Schütteln erhöhte sich die Ausbeute an Phenyl-quecksilberbromid (Schmp. 275°) dagegen auf 1.43 g = 80 % d. Th.

Einwirkung von Jodo-benzol auf Quecksilberoxyd in Gegenwart von Silberoxyd in wäßriger Bariumhydroxyd-Lösung: 1.18 g  $C_6H_5 \cdot JO_2$  und 2 g HgO-Paste wurden 1½ Stde. mit 20 ccm einer gesättigten Bariumhydroxyd-Lösung erwärmt, abfiltriert und bis zur Neutralität ausgewaschen. Zu den vereinigten Filtraten wurde konz. KBr-Lösung und Essigsäure bis zur sauren Reaktion hinzugefügt. Das ausgefällte Phenyl-quecksilberbromid wurde aus Aceton umgelöst. Ausbeute 0.55 g = 53 % d. Th. Schmp. 275°.

Einwirkung von Jodo-benzol auf Quecksilberoxyd in Gegenwart von Silberoxyd beim Sieden: 1.18 g  $C_6H_5 \cdot JO_2$ , 2 g HgO-Paste, 2 g  $Ag_2O$  und 100 ccm Wasser wurden 4 Stdn. zum Sieden erhitzt, der Niederschlag filtriert, aufs neue mit 100 ccm Wasser versetzt und nochmals 1½ Stde. aufgekocht. Dies Verfahren wurde wiederholt, bis in den Filtraten durch Zusatz von KBr-Lösung kein Niederschlag mehr entstand, was nach 3-maligem Erneuern des Wassers erreicht war. Der aus den vereinigten Filtraten durch wäßrige KBr-Lösung und Essigsäure erhaltene Niederschlag (1.66 g) war fast reines Phenyl-quecksilberbromid. Nach dem Umlösen aus Aceton 1.56 g = 88 % d. Th. Schmp. 275°. Da ohne das wiederholte Auskochen die Ausbeute geringer ist, so wurde diese Arbeits-Methode bei allen folgenden Versuchen angewandt. Bei weniger löslichen Jodo-Verbindungen muß länger

<sup>3)</sup> Das Quecksilberoxyd wurde bei diesem und den folgenden Versuchen als frisch gefällte Paste, mit ungefähr 80 % HgO angewandt; ihr Gewicht ist überall angegeben.

<sup>4)</sup> Hilpert, Grüttner, B. 46, 1686 [1913].

gekocht werden. Wenn die Filtrate, anstatt mit KBr-Lösung ausgefällt zu werden, im Vakuum unter Ausschluß der Kohlensäure der Luft bis auf ein kleines Volumen eingedampft werden, so krystallisiert Phenyl-quecksilberhydroxyd in Form prismatischer Nadeln aus.

Einwirkung von *p*-Jodo-toluol auf Quecksilberoxyd: 1.25 g (0.005 Mol.)  $p\text{-CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4\text{.JO}_2$ , 2 g HgO- und 2 g Ag<sub>2</sub>O-Paste wurden mit 100 ccm Wasser 8 Stdn. zum Sieden erhitzt. Dann wird wie angegeben weiter verarbeitet. Nach dem Umlösen aus Aceton wurden 1.70 g = 92% d. Th. *p*-Tolyl-quecksilberbromid erhalten. Schmp. 235° (Hilpert, Grüttner<sup>5)</sup>: 234–235°).

Einwirkung von *o*-Chlor-jodo-benzol auf Quecksilberoxyd: 1.35 g (0.005 Mol.)  $o\text{-Cl.C}_6\text{H}_4\text{.JO}_2$  gaben mit 2 g HgO- und 2 g Ag<sub>2</sub>O-Paste in 100 ccm Wasser (Ausfällen mit NaCl) nach dem Umlösen aus Aceton 1.46 g = 84% d. Th. *o*-Chlor-phenyl-quecksilberchlorid. Schmp. 147° (Hanke<sup>6)</sup>: 145°).

Einwirkung von *m*-Chlor-jodo-benzol auf Quecksilberoxyd: Nach mehrstündigem Kochen ergaben 1.35 g  $m\text{-Cl.C}_6\text{H}_4\text{.JO}_2$ , 2 g HgO- und 2 g Ag<sub>2</sub>O-Paste in 100 ccm Wasser nach dem Ausfällen mit NaCl und Umlösen aus Aceton 1.38 g = 78% d. Th. *m*-Chlor-phenyl-quecksilberchlorid vom Schmp. 210° (Hanke (l. c.) 210°).

Einwirkung von *p*-Chlor-jodo-benzol auf Quecksilberoxyd: Aus 1.35 g  $p\text{-Cl.C}_6\text{H}_4\text{.JO}_2$ , 2 g HgO- und 2 g Ag<sub>2</sub>O-Paste wurden 1.45 g = 84% d. Th. reines *p*-Chlor-phenyl-quecksilberchlorid hergestellt. Schmp. 240° (Nesmejanow<sup>7)</sup>: 240°, Hanke, l. c.: 225°). Misch-Schmp. mit dem nach der Diazo-Methode hergestellten Produkt 240°.

Einwirkung von *o*-Nitro-jodo-benzol auf Quecksilberoxyd: 1.4 g (0.005 Mol.)  $o\text{-NO}_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{.JO}_2$ , 2 g HgO-, 2 g Ag<sub>2</sub>O-Paste in 100 ccm Wasser lieferten nach 12-stdg. Kochen 0.86 g = 48% d. Th. *o*-Nitro-phenyl-quecksilberchlorid. Schmp. 185° (Kharasch, Chalkley<sup>8)</sup>: 185°).

Einwirkung von *m*-Nitro-jodo-benzol auf Quecksilberoxyd: Unter den für die *o*-Nitroverbindung angegebenen Versuchs-Bedingungen wurden 1.23 g = 69% d. Th. *m*-Nitro-phenyl-quecksilberchlorid erhalten. Schmp. 236° (Kharasch, Chalkley<sup>8)</sup>: 236–237°).

Einwirkung von *p*-Nitro-jodo-benzol auf Quecksilberoxyd: 1.4 g  $p\text{-NO}_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{.JO}_2$ , 2 g HgO-, 2 g Ag<sub>2</sub>O-Paste wurden 12 Stdn. mit 100 ccm Wasser gekocht. Da das Filtrat mit NaCl nur sehr wenig Niederschlag ergab, wurde dieser nach dem Absaugen des Filtrats in folgender Weise aufgearbeitet: nach Zusatz eines Überschusses von NaCl und 2-n. Essigsäure wurde er im Mörser zerrieben, die Flüssigkeit abgesaugt und der Niederschlag mit Aceton extrahiert. Es wurden 0.95 g = 54% d. Th. *p*-Nitro-phenyl-quecksilberchlorid erhalten; Schmp. 265° (Kharasch, Chalkley, l. c.: 265°).

<sup>5)</sup> Hilpert, Grüttner, B. 48, 906 [1915].

<sup>6)</sup> Hanke, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 1321 [1923].

<sup>7)</sup> Nesmejanow, B. 62, 1010 [1929].

<sup>8)</sup> Kharasch, Chalkley, Journ. Amer. chem. Soc. 43, 607 [1921].