

Durch Erwärmen mit rauchender Salpetersäure, Eintragen in Wasser und Umkrystallisieren aus verd. Alkohol wurde ein bei 131–132° schmelzendes Nitroprodukt gewonnen. Sowohl das Decarboxylierungs-, wie auch das Nitroprodukt erwiesen sich als identisch mit einem Vergleichskörper¹⁾ von α, α -Dimethyl-phthalid und dessen Nitroverbindung.

178. G. A. Rasuwajew und M. M. Koton: Katalytischer Zerfall metallorganischer Verbindungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Akad. d. Wissenschaften Leningrad.]

(Eingegangen am 13. März 1933.)

Die Untersuchung der Ausscheidung von Quecksilber aus Diphenylquecksilber beim Erhitzen unter Wasserstoff-Druck¹⁾ hat gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von der für die Reaktion erster Ordnung errechneten abweicht, und zwar mit der Reaktionsdauer zunimmt. Der Reaktionsverlauf gleicht einem autokatalytischen. Es schien am wahrscheinlichsten, daß das sich ausscheidende Metall selbst den Zerfall der metallorganischen Verbindung katalytisch beeinflusst. In der Tat nimmt, wenn man Diphenylquecksilber mit metallischem Quecksilber erhitzt, der Zerfall der metallorganischen Verbindung etwas zu. Der Einfluß des Quecksilbers ist jedoch gering. Es konnte die Annahme auftauchen, daß sich andere Metalle als etwas aktiver erweisen würden; denn es ist schon früher eine katalytische Wirkung feinverteilter Metalle bei der Wanderung von Phenyl-Radikalen von einem Metall an ein anderes beobachtet worden²⁾.

In der vorliegenden Arbeit ist die katalytische Wirkung feinverteilter Metalle am Diphenyl- und Dibenzylquecksilber beim Erhitzen ohne Lösungsmittel, sowie bei Gegenwart von Wasserstoff unter Druck untersucht worden. Als Katalysatoren wurden solche Metalle gewählt, die unter den Versuchs-Bedingungen keine metallorganischen Verbindungen bilden: Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Pt, Pd. Alle diese Metalle katalysieren den Zerfall des Diphenyl- und Dibenzylquecksilbers zu Quecksilber und Diphenyl bzw. Dibenzyl nach der Gleichung I in verschiedenem Maße. Beim Diphenylquecksilber bildet sich manchmal mit einigen der genannten Metalle, sowie auch mit Hg nebenbei in unbedeutender Menge ein unlösliches gelbes organisches Quecksilberderivat, dessen Struktur nicht festgestellt worden ist.

Die katalytische Wirkung der Metalle kommt am stärksten beim Diphenylquecksilber zum Ausdruck, das erst bei 200° sich ein wenig zu zersetzen beginnt; das Dibenzylquecksilber dagegen zerfällt bereits beim Schmelzen. Bei der Anwendung der am energischsten wirkenden Katalysatoren, Pt und Pd, findet der Zerfall beider von uns untersuchten Quecksilberderivate

¹⁾ Dargestellt nach H. Bauer, B. **37**, 736 [1904].

²⁾ Rasuwajew u. Koton, B. **65**, 613 [1932].

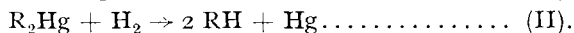
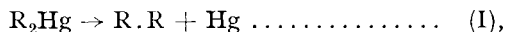
³⁾ Shurow u. Rasuwajew, B. **65**, 1508 [1932]. Withmoore „Organ. Compounds of Mercury“ [1921], S. 166.

bereits bei gewöhnlicher Temperatur statt. Die katalytische Wirkung der Metalle wurde am Diphenylquecksilber in den Temperaturgrenzen von 200^o bis 25^o, am Dibenzylquecksilber in denen von 75^o bis 25^o untersucht. Auf Grund der erhaltenen Daten können die Metalle nach der Stärke ihrer Einwirkung in folgende Reihen gruppiert werden:

für Diphenylquecksilber: Pd > Pt > Ag > Au > Co > Cu > Fe > Ni;

für Dibenzylquecksilber: Pd > Pt > Ag > Au > Cu > Ni > Fe > Co.

Werden die Versuche unter analogen Bedingungen, aber unter Wasserstoff-Druck durchgeführt, so findet außer der Zerfallsreaktion nach Gleichung I noch eine zweite Reaktion, zwischen der metallorganischen Verbindung und dem Wasserstoff, statt, die nach Gleichung II verläuft:



Dibenzylquecksilber zerfällt unter Wasserstoff-Druck ohne Katalysatoren nur nach der Gleichung I, und auch in Gegenwart von Katalysatoren ist die Reaktion II nicht beobachtet worden. Verglichen mit dem katalytischen Zerfall ohne Wasserstoff-Druck steigt die Aktivität einiger Katalysatoren (insbesondere die des Ni) in hohem Maße. Die Reaktion mit Diphenylquecksilber ohne Katalysatoren verläuft nach II. In Gegenwart von Katalysatoren können beide Reaktionen beobachtet werden. Einige Metalle steigern ihre Aktivität stark in Gegenwart des Wasserstoffes und verleihen der Reaktion dann ausschließlich die Richtung II (z. B. Ni, Fe, Co), andere dagegen beeinflussen den Zerfall so energisch im Sinne der Gleichung I (z. B. Pd), daß die Gegenwart des Wasserstoffes sich gar nicht mehr äußert, so daß als Reaktionsprodukt in jedem Falle reines Diphenyl entsteht. Manchmal verlaufen beide Reaktionen gleichzeitig: es entstehen Benzol und Diphenyl; das kann der Fall sein sogar bei Anwendung von Ni als Katalysator, wenn nur seine Menge im Verhältnis zu der des Diphenylquecksilbers genügend herabgesetzt ist. Nach der Aktivität, berechnet auf die zerfallene metallorganische Verbindung (Reaktion I und II), bilden die Metalle folgende Reihen:

für Diphenylquecksilber: Pd > Pt > Ni > Ag > Au > Co > Cu > Fe;

für Dibenzylquecksilber: Pd > Pt > Ni > Au > Ag > Fe > Co > Cu.

In vielen Fällen verläuft die Reaktion unterhalb der Schmelztemperaturen der reagierenden und der sich bildenden Substanzen, so daß hier die Katalyse zwischen zwei festen Körpern stattfindet.

Während der Ausführung der vorliegenden Arbeit ist eine Abhandlung von Zartman und Adkins³⁾ über den katalytischen Zerfall metallorganischer Verbindungen in Gegenwart von Ni unter Wasserstoff-Druck publiziert worden. Während das Diphenylmagnesium und das Dibutylzink nach der Gleichung II zerfallen, lieferte das Tetraphenylblei reines Diphenyl (Gleichung I). Deshalb glauben die Verfasser, es läge kein Anlaß vor, eine Dissoziation in organisches Radikal und Metall anzunehmen, da es sonst unverständlich wäre, warum das Diphenylmagnesium Benzol und das Tetraphenylblei Diphenyl ergibt.

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 54, 3398 [1932].

Der Zerfall des Tetraphenylbleis wie auch -zincs verläuft analog dem des Diphenylquecksilbers⁴⁾, was mit der Annahme der Dissoziation zu Phenylradikalen gut übereinstimmt. Deshalb mutete der Unterschied beim katalytischen Zerfall unter Wasserstoff-Druck in Gegenwart von Ni sonderbar an. Eher müßte man annehmen, daß die Verschiedenheit im Verlauf der Reaktionen durch Versuchs-Bedingungen (Menge des Katalysators, Lösungsmittel usw.) bedingt wird. Wie schon erwähnt, kann man aus Diphenylquecksilber mit Ni auch Diphenyl erhalten. In der Tat zerfällt das Tetraphenylblei bei Anwendung einer großen Menge Ni glatt unter Benzol-Bildung. Unter den Bedingungen, bei denen Zartman und Adkins arbeiteten, fand infolge mangelhaften Wasserstoff-Zutritts nur die Aktivierung des Ni statt, das den Zerfall nach Gleichung I hervorrief.

Beschreibung der Versuche.

Die für die Versuche benötigten Metalle waren: Au, Pd, Pt (aus ihren Salzen durch Formaldehyd gefällt); Co, Ni (aus den Oxyden durch Wasserstoff bei 300° reduziert); Cu (nach Gattermann dargestellt); Ag (aus einer Silbernitrat-Lösung durch Zink gefällt); Fe (reduziert, von Kahlbaum). In den ohne Wasserstoff ausgeführten Versuchen wurde das Gemisch des Metalls und des organischen Quecksilberderivats in zugeschmolzenen Reagenzgläsern unmittelbar in den Thermostaten eingesetzt. In den unter Wasserstoff-Druck ausgeführten Versuchen befand sich das Gemisch in einem offenen Reagenzgläsern in einem kleinen Hochdruck-Apparat (System W. Ipatiew). Nach den Versuchen wurde das Gemisch mit Äther behandelt, um das Diphenyl bzw. Dibenzyl zu extrahieren; dann wurde das nicht in Reaktion getretene organische Quecksilberderivat mit Benzol extrahiert. Der aus dem Katalysator und dem ausgeschiedenen Quecksilber bestehende Rückstand wurde noch sorgfältig mit Benzol und Äther gewaschen, dann getrocknet und gewogen. Nach der Gewichtszunahme wurde die Menge des ausgeschiedenen Quecksilbers bestimmt. Eine Kontrollbestimmung zeigte die genügende Genauigkeit dieses Verfahrens. Zum Erhitzen dienten für Temperaturen von 200° bis 75° ein Viscosin-, für die von 75° bis 25° ein Luft-Thermostat.

Einwirkung von Metallen auf den Zerfall des Diphenylquecksilbers⁵⁾.

1. Ohne Wasserstoffdruck.

Versuchsbedingungen: Dauer des Erhitzens 12 Stdn. Auf 1 g Diphenylquecksilber 2 g Metall (wo nicht anders angegeben).

Mit Palladium zerfällt Diphenylquecksilber bei 25° zu 49%, in 24 Stdn. zu 90%, mit Platin (0.1 g) bei 75° zu 16%, mit Silber bei 100° zu 81%, mit Gold bei 150° zu 90%, mit Cobalt bei 175° zu 31%, mit Eisen bei 175° zu 20% und mit Nickel bei 175° zu 9.8%.

In allen Versuchen wurde im Reaktionsprodukt Diphenyl vom Schmp. 68–70° gefunden (reines Diphenyl schmilzt bei 70°).

⁴⁾ Koton, (Russ.) Journ. allgem. Chem. 2, 345 [1932].

⁵⁾ Eine ausführlichere Zusammenstellung der Resultate wird im russischen Journal der allgemeinen Chemie publiziert werden.

2. Unter Wasserstoff-Druck.

Versuchsbedingungen: Dauer des Erhitzens 12 Stdn. Wasserstoff-Druck: 50 Atm. (wo nicht anders angegeben). Auf 1 g Diphenylquecksilber 2 g Metall (wo nicht anders angegeben).

Mit Nickel zerfällt Diphenylquecksilber bei 75° zu 22% (30 Atm.), bei 100° bereits zu 100%, mit Palladium (0.5 g) bei 75° zu 14% (30 Atm.), mit Platin (1 g) bei 75° zu 50% (30 Atm.), mit Silber bei 100° zu 100%, mit Gold bei 100° zu 80%, mit Kupfer bei 125° zu 55%, mit Cobalt bei 125° zu 79.5% und mit Eisen bei 125° zu 8%.

Je nach dem Katalysator entsteht Benzol, Diphenyl oder das Gemisch beider. Mit Palladium stets Diphenyl, mit Gold das Gemisch von Benzol und Diphenyl. Zur quantitativen Bestimmung des Benzols wurden größere Mengen Diphenylquecksilber verwendet. Die Versuche wurden bei 200° unter 30 Atm. Wasserstoff-Druck 48 Stdn. geführt.

Versuch 1) 3 g Diphenylquecksilber, 6 g Nickel; gefunden 1.08 g Benzol (82% der theoretischen Menge), kein Diphenyl. Ein Rest von Diphenylquecksilber war nicht vorhanden.

Versuch 2) 3 g Diphenylquecksilber, 3.5 g Gold; gefunden 0.3 g Benzol und 0.55 g Diphenyl.

Versuch 3) 4 g Diphenylquecksilber, 10 g Kupfer; gefunden 1.1 g Benzol (62% der theor. Menge), kein Diphenyl.

Versuch 4) 3 g Diphenylquecksilber, 9 g Eisen; gefunden 0.8 g Benzol (61% der theor. Menge), Spuren Diphenyl.

Versuch 5) 3 g Diphenylquecksilber, 6 g Cobalt; gefunden 0.92 g Benzol (70% der theor. Menge), kein Diphenyl.

Versuch 6) 3 g Diphenylquecksilber, 6 g Silber; gefunden 0.6 g Benzol (40% der theor. Menge), kein Diphenyl.

Das Benzol wurde durch Nitrierung zu *m*-Dinitro-benzol bestimmt; dieses zeigte nach Umkrystallisieren den richtigen Schmp. (88°) und keine Depression beim Schmelzen mit reinem Dinitro-benzol.

Der Verlust des Benzols in den Versuchen geht auf Kosten seiner dem entweichenden Wasserstoff beigemengten Dämpfe.

Einwirkung von Metallen auf den Zerfall des Dibenzylquecksilbers.

1. Ohne Wasserstoff-Druck.

Versuchsbedingungen: Dauer des Erhitzens 12 Stdn. Auf 1 g Dibenzylquecksilber 2 g Metall (wo nicht anders angegeben).

Mit Palladium (0.85 g) zerfällt Dibenzylquecksilber bei 25° zu 29%, mit Platin (0.85 g) bei 25° zu 22%, mit Silber bei 50° zu 17%, mit Gold bei 50° zu 9%, mit Kupfer bei 75° zu 100%, mit Nickel bei 75° zu 8%, mit Eisen bei 75° zu 4.8% und mit Cobalt bei 75° findet kein Zerfall statt.

In allen Versuchen wurde Dibenzyl mit dem richtigen Schmp. (52°) gefunden.

2. Unter Wasserstoff-Druck.

Versuchsbedingungen: Dauer des Erhitzens 12 Stdn. Wasserstoff-Druck 30 Atm. Auf 1 g Dibenzylquecksilber 2 g Metall (wo nicht anders angegeben).

