

wasserstoffe bei den drei untersuchten Kohlenwasserstoffen sehr verschieden ist. Es wurden zu diesen Versuchen je 5.0 g Kohlenwasserstoff und 1.0 g Aluminiumchlorid verwendet. Diese lieferten beim Oktadekan 600 ccm, beim Hexatriakontan 415 ccm und beim Oktahydro-anthracen nur 160 ccm Gase.

Tabelle IV.

Temperatur im Kolben			Temperatur im Destillations-Aufsatz			Gas-Vol. in ccm		
I ³⁾	II ³⁾	III ³⁾	I	II	III	I	II	III
bis 90 ⁰	100 ⁰	—	30 ⁰	40 ⁰	—	320	100	—
125 ⁰	120 ⁰	—	50 ⁰	50 ⁰	—	390	130	—
140 ⁰	145 ⁰	—	60 ⁰	60 ⁰	—	475	160	—
145 ⁰	175 ⁰	175 ⁰	92 ⁰	65 ⁰	40 ⁰	530	190	40
150 ⁰	190 ⁰	205 ⁰	93 ⁰	70 ⁰	70 ⁰	560	200	80
175 ⁰	215 ⁰	235 ⁰	95 ⁰	100 ⁰	150 ⁰	580	250	120
230 ⁰	250 ⁰	275 ⁰	115 ⁰	142 ⁰	175 ⁰	590	350	130
250 ⁰	270 ⁰	295 ⁰	135 ⁰	156 ⁰	200 ⁰	600	400	150
265 ⁰	290 ⁰	320 ⁰	140 ⁰	160 ⁰	220 ⁰	600	405	160
—	315 ⁰	350 ⁰	—	170 ⁰	200 ⁰	—	415	160
—	340 ⁰	—	—	175 ⁰	—	—	415	—

Auch die Zusammensetzung der entwickelten Gase ist verschieden:

Tabelle V.

	CO ₂	H ₂	gasförmige Kohlenwasserstoffe
Oktadekan	1.3 %	13.6 %	85.0 %
Hexatriakontan	0.5 %	14.3 %	85.0 %
Oktahydro-anthracen	2.3 %	54.0 %	43.6 %

Beachtenswert ist die größere Menge Wasserstoff in dem aus dem Oktahydro-anthracen erhaltenen Gasmisch.

221. K. A. Kozeschkow, A. N. Nesmejanow und W. I. Potrosow: Aromatische zink-organische Verbindungen.

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

(Eingegangen am 8. Mai 1934.)

Während die zink-organischen Verbindungen vom Typus R₂Zn in der Fettreihe schon seit langer Zeit von vielen Forschern untersucht worden sind, ist auf dem Gebiet der entsprechenden aromatischen Zinkverbindungen nur die Darstellung von Diphenylzink durch Hilpert und Grüttner¹⁾ erwähnenswert. Zink-organische Verbindungen mit Substituenten im Benzolkern sind überhaupt noch nicht bekannt.

Wir stellten uns deshalb die Aufgabe, eine Reihe von aromatischen Zinkverbindungen zu synthetisieren und die Reaktion zwischen Diarylquecksilberverbindungen und metallischem Zink näher zu studieren. Die von Hilpert und Grüttner angegebene Methode, durch direkte Einwirkung

³⁾ I ist Oktadekan, II Hexatriakontan, III Oktahydro-anthracen.

¹⁾ Hilpert u. Grüttner, B. **46**, 1675 [1913].

von metallischem Zink auf geschmolzenes Diarylquecksilber bei 200–250° die aromatischen zink-organischen Verbindungen zu erhalten, erschien uns ungeeignet. Besonders bei Verbindungen mit Substituenten im Benzolkern war es zweckmäßiger, unter Verwendung von dem am besten für unsere Zwecke passenden Xylol zu arbeiten. Da die erhaltenen Substanzen gegen Feuchtigkeit und Luft empfindlich sind, wurden die Synthese und die nachfolgende Verarbeitung in einer Atmosphäre von trockenem Kohlendioxyd durchgeführt.

Wir haben die Reaktionen des Zinks mit folgenden quecksilber-organischen Verbindungen studiert: Diphenyl-, Di-[*p*-halogen-phenyl]-, Di-[*p*-carbäthoxy-phenyl]-, Di-*o*-tolyl-, Dibenzyl-, Di- α - und Di- β -naphthyl-, sowie Di-[*p*-dimethylamino-phenyl]-quecksilber. Ihr Verhalten gegen metallisches Zink unter unseren Versuchs-Bedingungen ist sehr verschieden. Bei der ersten Gruppe der quecksilber-organischen Verbindungen (mit F, Cl, CH₃, (CH₃)₂N im Benzolkern) verläuft die Reaktion verhältnismäßig schnell: Ar₂Hg + Zn = Ar₂Zn + Hg unter quantitativer Abscheidung des Quecksilbers. Sehr glatt reagiert auch Di- β -naphthylquecksilber. Allein selbst innerhalb der Grenzen dieser Gruppe beobachtet man verschiedene Reaktions-Geschwindigkeiten: Bei den fluor- und chlorhaltigen Verbindungen, sowie beim Di- β -naphthylquecksilber ist die Reaktion im Laufe von 2–3 Stdn. beendet; bei der Tolyilverbindung dauert sie 5–6 Stdn. Die zweite Gruppe umfaßt die Verbindungen, die selbst bei erhöhter Temperatur (220° in Einschmelzröhren) mit Zink nicht reagieren; zu dieser Gruppe gehören das Di-[*p*-carbäthoxy-phenyl]- und das Di- α -naphthylquecksilber. Bemerkenswert ist, daß letzteres im Unterschied zur betreffenden β -Verbindung selbst bei 40-stdg. Erhitzen auf 140° mit Zink in Xylol unverändert bleibt. Bei den brom- und jodhaltigen Substanzen wird die Reaktion infolge von Nebenprozessen sehr kompliziert.

Einer dritten Gruppe kann man das Dibenzylquecksilber zuzählen, bei welchem nach der leicht unter Quecksilber-Abscheidung verlaufenden Reaktion nur Dibenzyl festzustellen war.

Die erhaltenen zink-organischen Verbindungen stellen weiße, krystallinische Substanzen dar, die vom Luft-Sauerstoff schnell oxydiert und von Wasser leicht in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe übergeführt werden. Das Eindunsten der Äther-Lösungen ergibt keine Gewichtszunahme.

Wie die Reaktion von Di-[*p*-chlor-phenyl]-zink mit Zinntetrambromid zeigt, können die erhaltenen zink-organischen Verbindungen zur Darstellung von anderen metall-organischen Verbindungen dienen.

Beschreibung der Versuche.

In allen, unten beschriebenen Fällen haben wir die folgende Arbeitsmethode befolgt: In einem Kolben wurde das Gemisch von Diarylquecksilber (1 Mol.) und Kahlbaumscher Zinkwolle (4 At.) mit frisch über Natrium destilliertem Xylol übergossen. Der Kolben wurde mit einem Stopfen mit 3 Öffnungen verschlossen, eine für den Rückflußkühler, die andere für ein Kohlensäure-Einleitungsrohr und die dritte für die Probe-Entnahme. Der Kohlensäure-Strom wurde sorgfältig getrocknet und von Sauerstoff-Spuren möglichst befreit. Bei der Siedetemperatur des Xylols beginnt die Reaktion für die erste Gruppe von quecksilber-organischen Verbindungen

schon nach 15–20 Min. langem Erhitzen, und die Quecksilberdämpfe fangen an, sich an den Wänden des Rückflußkühlers zu kondensieren. Für die Bestimmung des Endes der Reaktion verfahren wir folgendermaßen: Eine Probe der noch heißen Xylol-Lösung wurde mittels einer Pipette entnommen, eine alkohol. Lösung von Zinnchlorür hinzugefügt und das Gemisch erhitzt. Läßt sich bei dieser Probe kein Quecksilber mehr nachweisen, so zeigt dies das Ende der Reaktion an. Alsdann wird noch 20–30 Min. gekocht, die klare heiße Xylol-Lösung abgehoben und im Eis-Kochsalz-Kältegemisch erkalten gelassen. Das Absaugen und Waschen der hierbei ausgefallenen Krystalle mit Petroläther wurde in einer Kohlensäure-Atmosphäre durchgeführt. Die Schmelzpunkts-Bestimmung geschah ebenfalls in mit Kohlensäure gefüllten und zugeschmolzenen Capillaren. Die Produkte wurden nach Gottfried und Ritter²⁾ analysiert.

Diphenylzink: 2 g Diphenylquecksilber und 1.6 g Zinkwolle (Kahlbaum) wurden in 10 ccm siedendem Xylol zur Reaktion gebracht und das Produkt, wie oben beschrieben, verarbeitet. Ausbeute 70% d. Th., Schmp. 107°. Hilpert und Grüttner³⁾ gaben für Diphenylzink 105–106° an. Auch in ihren anderen Eigenschaften entsprach die Substanz dem von Hilpert und Grüttner beschriebenen Produkt.

Di-[*p*-fluor-phenyl]-zink: 2 g Di-[*p*-fluor-phenyl]-quecksilber und 1.5 g Zinkwolle wurden in 15 ccm Xylol zur Reaktion gebracht. Nach etwa 15 Min. begann eine lebhaftere Ausscheidung von Quecksilber-Dämpfen. Nach 2 Stdn. war die Reaktion (Zinnchlorür-Probe!) beendet. Nach dem Abhebern und Abkühlen der Xylol-Lösung erhielt man große, rosettenartige Krystalle, die mit Petroläther gewaschen und im Kohlensäure-Strom getrocknet wurden: Ausbeute 38% d. Th. Schmp. 135–136°. Menge des ausgeschiedenen Quecksilbers: 1.2 g (99% d. Th.).

0.1268 g Sbst.: 0.0401 g ZnO.

(F.C₆H₄)₂Zn. Ber. Zn 25.60. Gef. Zn 25.39.

Das Di-[*p*-fluor-phenyl]-zink ist eine weiße, krystallinische Substanz, löslich in Xylol, schwer löslich in Petroläther.

Di-[*p*-chlor-phenyl]-zink: 2 g Di-[*p*-chlor-phenyl]-quecksilber und 1.4 g Zinkwolle wurden in 10 ccm Xylol zur Reaktion gebracht. Nach 3 Stdn. langem Kochen gab die Zinnchlorür-Probe keine Quecksilber-Abscheidung mehr. Die nach dem Abhebern und Abkühlen der Xylol-Lösung ausgeschiedenen kleinen Nadeln wurden abgesaugt, 2-mal mit Petroläther gewaschen und im Kohlensäure-Strom getrocknet. Ausbeute 75% d. Th. Schmp. 212–214°. Ausgeschiedenes Quecksilber: 0.9 g (98% d. Th.).

0.1626 g Sbst.: 0.0457 g ZnO. — 0.2501 g Sbst.: 0.0700 g ZnO.

(Cl.C₆H₄)₂Zn. Ber. Zn 22.68. Gef. Zn 22.58, 22.49.

Das Di-[*p*-chlor-phenyl]-zink stellt eine weiße, krystallinische Substanz dar, leicht löslich in heißem Xylol, schwer in kaltem, schwer löslich auch in Petroläther, selbst beim Sieden. Mit Wasser reagiert die Substanz sehr rasch unter Chlor-benzol-Bildung. Fügt man zu 0.1 g Di-[*p*-chlor-phenyl]-zink 2 ccm absol. Äther (wobei die Zinkverbindung nicht in die Lösung übergeht) und verdunstet dann das Lösungsmittel, so läßt sich keine Gewichtszunahme der Substanz feststellen.

²⁾ Gottfried u. Ritter, Ztschr. analyt. Chem. **35**, 31 [1896].

³⁾ loc. cit.

Einwirkung von Di-[*p*-chlor-phenyl]-zink auf Zinntetrabromid: 0.57 g (0.002 Mol) der Chlorverbindung wurden in einen mit Kohlensäure gefüllten Kolben eingetragen und dann in 20 ccm siedendem Xylol gelöst. Nach Zugabe von 0.4 g (0.001 Mol) Zinntetrabromid (Kahlbaum) begann die Reaktion momentan unter Gelbfärbung der Lösung und Abscheidung eines Niederschlages. Das Gemisch wurde abfiltriert, aus dem Filtrat der Überschuß an Xylol abdestilliert und die beim Abkühlen des Rückstandes ausgeschiedene Substanz aus Benzol umgelöst. Schmp. 200°. Tetra-[*p*-chlor-phenyl]-stannan schmilzt nach Krause und Weinberg⁴⁾ bei 199°. Der unlösliche Niederschlag wurde als Zinkbromid erkannt.

Di-*o*-tolyl-zink: Nach 6-stdg. Erhitzen von 2 g Di-*o*-tolyl-quecksilber und 1.7 g Zinkwolle in 5 ccm Xylol war die Reaktion, wie die Zinnchlorür-Probe zeigte, beendet. Die aus der abgekühlten Xylol-Lösung abgeschiedenen Produkte wurden abgesaugt, 2-mal mit Petroläther gewaschen und im Kohlensäure-Strom getrocknet. Ausbeute 39% d. Th. Schmp. 207—210°.

0.0831 g Sbst.: 0.0269 g ZnO. — 0.1234 g Sbst.: 0.0399 g ZnO.
(C₇H₈)₂Zn. Ber. Zn 26.43. Gef. Zn 26.05, 26.00.

Das Di-*o*-tolyl-zink ist eine weiße, krystallinische Substanz, leicht löslich in Xylol, schwer in Petroläther.

Di-[*p*-dimethylamino-phenyl]-zink: Nach 3-stdg. Kochen von 1.5 g Di-[*p*-dimethylamino-phenyl]-quecksilber und 1.8 g Zinkwolle in 10 ccm Xylol (Quecksilber-Abscheidung beginnt schon nach 15 bis 20 Min.) erhält man nach der üblichen Aufarbeitung mit 30% d. Th. Ausbeute das Di-[*p*-dimethylamino-phenyl]-zink als weiße, krystallinische Masse vom Schmp. 135—137°; löslich in heißem Xylol, unlöslich in Petroläther, selbst beim Sieden.

0.1103 g Sbst.: 0.0292 g ZnO. — 0.1177 g Sbst.: 0.0311 g ZnO.
[(CH₃)₂N.C₆H₄]₂Zn. Ber. Zn 21.41. Gef. Zn 21.27, 21.23.

Di-β-naphthyl-zink: 1.6 g Di-β-naphthyl-quecksilber und 1.2 g Zinkwolle lieferten nach 3-stdg. Erhitzen in 10 ccm Xylol das Di-β-naphthyl-zink in weißen Krystallen vom Schmp. 184—186°; leicht löslich in siedendem Xylol, unlöslich in Petroläther. Ausbeute: 67% d. Th.

0.1003 g Sbst.: 0.0258 g ZnO. — 0.1120 g Sbst.: 0.0291 g ZnO.
(C₁₀H₇)₂Zn. Ber. Zn 20.47. Gef. Zn 20.63, 20.87.

Verhalten von Di-α-naphthyl-quecksilber gegen Zink: Beim 45-stdg. Kochen von 0.6 g (α-C₁₀H₇)₂Hg mit 0.4 g Zinkwolle in 10 ccm Xylol wurde die Ausgangs-Quecksilberverbindung unverändert wieder isoliert.

Einwirkung von Zink auf Di-[*p*-brom-phenyl]-quecksilber: Da eine Umsetzung des [*p*-Br.C₆H₄]₂Hg mit Zink in siedendem Xylol so gut wie gar nicht eintrat, wurden 2 g Quecksilberverbindung mit 1.5 g Zink in 10 ccm Xylol im Einschmelzrohr 18 Stdn. auf 220—230° erhitzt. Das Reaktionsgemisch war dann braunrot gefärbt und das Zink völlig aufgebraucht, doch ließ sich aus der Xylol-Lösung keine organische Zinkverbindung isolieren.

Einwirkung von Zink auf Di-[*p*-jod-phenyl]-quecksilber: Nach 20-stdg. Einwirkung von 1.5 g [*p*-J.C₆H₄]₂Hg auf 1 g Zink in 10 ccm Xylol im Einschmelzrohr

4) Krause u. Weinberg, B. 62, 2238 [1929].

bei 200—250° war aus der dunkelbraunen Xylol-Lösung ebenfalls keine organische Zinkverbindung abzuscheiden.

Einwirkung von Zink auf Di-[*p*-carbäthoxy-phenyl]-quecksilber: Ein Gemisch von 1 g [*p*-C₂H₅OOC.C₆H₄]₂Hg mit 0.7 g Zinkwolle wurde in 10 ccm Xylol in Rohr 30 Stdn. auf 200—210° erhitzt. Die Ausgangs-Quecksilberverbindung war unverändert geblieben.

Einwirkung von Zink auf Dibenzylquecksilber: 4 g (C₆H₅.CH₂)₂Hg und 4 g Zinkwolle wurden in 15 ccm Xylol 1 Stde. bis zum Sieden des Lösungsmittels erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Xylols im Vakuum (20 mm) gab sich die im Rückstand gebliebene, 1-mal umgelöste Substanz als Dibenzyl zu erkennen. 15 Min. langes Erhitzen ohne Lösungsmittel auf 110° führte zum gleichen Ergebnis.

222. Costin D. Nenitzescu und Nicolae Scărlătescu: Über eine eigentümliche Umsetzung des β,β'-Dichlor-diäthylsulfids mit Halogenverbindungen.

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

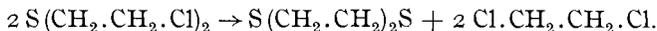
(Eingegangen am 14. Mai 1934.)

Bei der Umsetzung des Dichlor-diäthylsulfids mit reaktionsfähigen Halogenverbindungen unter milden Bedingungen entstehen Sulfoniumsalze, die jedoch nicht, wie früher angenommen wurde¹⁾, die normale Zusammensetzung haben, sondern sich vom Dithian-(1.4) ableiten. Mit Methyljodid und Benzylbromid wurden die Verbindungen I und II erhalten:



sie sind identisch mit den schon bekannten²⁾, aus Dithian und den entsprechenden Halogenderivaten in der Hitze gewonnenen Sulfoniumsalzen. Die Umsetzung geht bei gelindem Erwärmen in absol.-alkohol. oder äther. Lösung sehr leicht vor sich.

Unser erster Gedanke war, daß in dem von uns angewandten Ausgangsmaterial vielleicht Dithian enthalten war, denn es entsteht bei 18-stdg. Erwärmen des Dichlor-diäthylsulfids auf 180° und soll sich auch beim Aufbewahren dieser Verbindung, nach folgender Gleichung, bilden³⁾:



Wir überzeugten uns aber durch die Analyse, daß unser Sulfid nicht mehr als 2—3% Dithian enthalten konnte, während die an Dithian-Salzen erhaltenen Ausbeuten bedeutend größer waren. Ferner reagiert das Dithian bei der hier in Frage kommenden Temperatur nicht mit den Halogenderivaten. Es muß also eine spezielle Wirkung der Brom- bzw. Jod-Verbindungen angenommen werden, welche die Ringschließung begünstigt.

¹⁾ O. B. Helfrich u. E. E. Reid, Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 1208 [1920].

²⁾ Mansfeld, B. **19**, 701, 2660 [1886].

³⁾ Davies, Journ. chem. Soc. London **117**, 299 [1920]; Bell, Bennet u. Hock, Journ. chem. Soc. London **1927**, 1803.