

Zur Kenntnis des merkuriierten Nitrobenzols

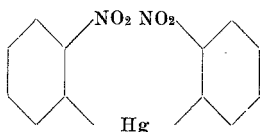
Von

Georg Sachs und Karl Fürst

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Das Nitrobenzol ist nach einer Veröffentlichung des Jahres 1902 von Dimroth¹ durch Behandeln mit Quecksilberazetat merkuriiert worden. Das Reaktionsprodukt wurde als *o*-Nitrophenyl-quecksilberchlorid isoliert. J. P. Wiba ut und J. Jürgens² wiesen nach, daß hierbei immer auch das *o*-*o'*-Dinitro-di-



phenylquecksilber entsteht, das sie außerdem aus dem Nitrophenyl-quecksilberchlorid mittels Schwefelwasserstoffes darstellen konnten. Fr. He in und K. Wa g l e r³ haben das gleiche Endprodukt aus dem Chlorid mit Kupfer in Pyridin erzielt. Der Schmelzpunkt liegt bei 206—207°.

Wir haben einige Versuche über die Wirkung von Reduktionsmitteln auf das *o*-Nitrophenyl-quecksilberchlorid unternommen und dabei unter anderem Natriumhydrosulfit verwendet. Bei dieser Gelegenheit erhielten wir einen Körper, der die Bruttoformel des Dinitro-diphenylquecksilbers hatte, aber von der oben erwähnten Substanz vielfach deutlich unterschieden war. Er schmolz höher, war leichter löslich und gegen Bromwasser resistent. Mit Bromwasserstoff zersetzt, gab er Nitrobenzol, so daß sich kein Unterschied in den Bindungsverhältnissen nachweisen ließ.

Über die Natur dieser Isomerie läßt sich mangels Kenntnis von Analogien kein bestimmtes Urteil fällen. Bei Organoquecksilberchloriden⁴ sowie bei den Reaktionsprodukten von ungesättigten Verbindungen mit Quecksilbersalzen⁵ sind bis-

¹ Ber. D. chem. Ges. 25, 1892, S. 2032.

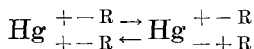
² Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam. Wisk. en Natk. Afd. 29, S. 1074; zitiert nach Chem. Centr. III, 1921, S. 867.

³ Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 1508.

⁴ O. Dimroth, Ber. D. ch. G. 35, 1902, S. 2040; W. Steinkopf, Ann. 413, 1917, S. 319.

⁵ L. Balbiano und V. Paolini, Ber. D. ch. Ges. 35, 1902, S. 2997 und 36, 1903, S. 3579; J. Sand und Fr. Singer, Ber. D. ch. Ges. 35, 1902, S. 3170; J. Sand, Liebigs Ann. 329, 1903, S. 135, 166.

weilen zweierlei Formen beobachtet worden. Doch dürften hier andere Ursachen anzunehmen sein. L. W. Jones und L. Werner⁶ haben Widersprüche im chemischen Verhalten der Körper vom Typus RHgR ($\text{R} = \text{organischer Rest}$) unter verschiedenen Bedingungen auf das Bestehen einer Elektromerie:



zurückgeführt. Isomere sind auf Grund dieses Prinzips bisher nicht gefaßt worden. Es ist wohl wahrscheinlicher, daß unser Fall nicht so sehr durch die Gegenwart des Quecksilbers bedingt, als mit der Isomerie der *o*- und *m*-substituierten Diphenyle zu vergleichen ist. Hiefür würde auch sprechen, daß das *o*-*o'*-Ditolylquecksilber, wenigstens im festen Zustand, in einer beständigen und einer unbeständigen Form erhalten wurde⁷.

Versuche.

1. Reduktion mit Natriumhydrosulfit.

Die Reaktion darf im Interesse halbwegs günstiger Ausbeuten nur mit kleinen Substanzmengen durchgeführt werden. Auch ist rascher Zusatz des Hydrosulfits erforderlich, da anderenfalls das gesamte Quecksilber zum Metall reduziert wird.

Zu einer siedenden Lösung von 2 g *o*-Nitrophenylquecksilberchlorid in 50 cm^3 gewöhnlichem Alkohol wurde die Lösung von 2.5 g Hydrosulfit in 10 cm^3 Wasser in einem Zuge zugesetzt. Dann wurde weitere fünf Minuten im Sieden erhalten. Der sofort ausgeschiedene weißgraue Niederschlag färbte sich in dieser Zeit grauschwarz bis schwarz und bestand nun im wesentlichen aus Quecksilbersulfid neben metallischem Quecksilber. Das Filtrat davon ließ nach längerem Stehen eine wechselnde Menge von etwa 0.2–0.4 g einer weißgelben Substanz ausfallen. Der Niederschlag enthielt Quecksilber in organischer Bindung, kein Halogen und war von wechselndem Schmelzpunkt. Aus der Mutterlauge wurden durch Einengen im Vakuum weitere Mengen von gleicher Beschaffenheit gewonnen. Die letzten Anteile waren stark asche- und schwefelhaltig. Die Niederschläge wurden mit Ausnahme dieser zuletzt erhaltenen vereint, mit absolutem Alkohol ausgezogen und die erhaltenen Extrakte aus Äthyl- oder besser Methylalkohol wiederholt umkristallisiert.

Auf diesem Wege wurden schließlich mikroskopische Nadeln erhalten, die nach vorherigem Sintern um 170° ziemlich konstant bei 220–230° schmolzen. Der Schmelzpunkt war etwas von der Art des Erhitzens abhängig.

Journ. Amer. Chem. Soc. 46, 1918, S. 1257.

A. H. R. Müller, Z. physikal. Chem. 86 1914, S. 227.

0·1522 g Substanz gaben 0·1781 g CO₂, 0·0237 g H₂O
 7·942 mg „ „ 0·435 cm³ N (21°, 746 mm)
 0·1362 g „ „ 0·0718 g HgS.

Ber. für C₁₂H₈O₄N₂Hg : C 32·39, H 1·81, N 6·30, Hg 45·12%.
 Gef.: C 31·91, H 1·74, N 6·24, Hg 45·44%.

Der Mischschmelzpunkt mit *o-o'*-Dinitrodiphenyl-quecksilber vom Schmelzpunkt 206° lieferte wegen vorzeitigen Sinterns kein sicheres Ergebnis.

Die Substanz ist in Methyl- und Äthylalkohol viel leichter löslich als das Isomere, ebenso in Benzol, Essigester und Schwefelkohlenstoff. Zum Abspalten von Quecksilber genügt Kochen mit Bromwasser, wodurch die meisten organischen Quecksilberverbindungen zerlegt werden, nicht. Erst nach Erhitzen mit reinem Brom läßt sich Quecksilber-Ion nachweisen.

Zersetzung durch Bromwasserstoff: 1 g des Körpers wurde in 100 cm³ absoluten Alkohols gelöst und mit 50 g 66%iger Bromwasserstoffsäure vier Stunden lang gekocht. Hierauf wurde die Lösung auf dem Wasserbad eingengt und im Dampfstrom destilliert. Das milchige Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther getrocknet und abgedampft. Das rückbleibende Öl wurde zuerst im Vakuum, dann unter Atmosphärendruck destilliert, wobei es bei 204—210° (Badtemperatur) übergang. Es war nach Siedepunkt und Geruch Nitrobenzol.

2. Reduktion mit Natriummethylat.

Eine Lösung von 1 g *o*-Nitrophenyl-quecksilber in 40 cm³ Methylalkohol wurde mit einer Lösung von Natriummethylat, bereitet durch Auflösen von 0·3 g Natrium in 10 cm³ Methylalkohol, versetzt. Sofort schied sich ein voluminöser, weißer Niederschlag ab. Nach sechsständigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde er abgesaugt (0·4 g) und zur Reinigung aus Pyridin mit Wasser gefällt. Er schmolz bei 206° und war nach dem Mischschmelzpunkt und seinem gesamten Verhalten das bekannte *o-o'*-Dinitrodiphenyl-quecksilber.

3. Reduktion mit Natriumamalgam.

Zu einer Lösung von 10 g *o*-Nitrophenyl-quecksilberchlorid in 600 cm³ absoluten Alkohols wurden 600 g eines 1%igen Natriumamalgams portionenweise zugesetzt. Die Lösung wurde milchig weiß, dann gelblich und schließlich tief rotbraun. Nach beendetem Eintragen wurde noch eine Stunde erhitzt. Über Nacht fielen 0·7 g einer rotbraunen, amorphen Quecksilberverbindung aus, die in sämtlichen Lösungsmitteln unlöslich war. Das Filtrat wurde

mit Salzsäure eben angesäuert, vom ausgeschiedenen Kochsalz filtriert und abgedampft. Es hinterblieben 2 g einer rotbraunen Masse vom Schmelzpunkt 58°. Durch Umlösen aus Methylalkohol oder Ligroin wurde sie kristallisiert mit dem Schmelzpunkt 67 bis 68° erhalten. Es war nach Analyse und Mischschmelzpunkt Azobenzol (Schmelzpunkt 68°).

5·277 mg Substanz gaben 0·710 cm³ N (24°, 749 mm).

Ber. für C₁₂H₁₀N₂ : N 15·39.

Gef.: N 15·24.
