

wobei amorphes, bislang nicht sicher bekanntes $(H_2N\text{Hg})F$ fast quantitativ zurückbleibt.

Beim Einengen methanolischer Lösungen von (II) in Glase Gefäßen entstand $\text{Hg}(\text{Py})_2\text{SiF}_6$, das sich ebenfalls aus $H_2\text{SiF}_6$ und Pyridin gewinnen läßt. Es ist hygroskopisch, gut löslich in Wasser, weniger in heißem CH_3OH . Aus HgO , wäßriger $H_2\text{SiF}_6$ und Pyridin entsteht schwerlösliches $\text{Hg}(\text{Py})_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das bei 110°C und 3 Torr das Kristallwasser abgibt. Auch die kristallinen wasserlöslichen Fluoroborate: nicht hygroskopisches $(\text{O}_2\text{H}_5\text{NH})\text{BF}_4$, ferner $\text{Hg}(\text{Py})_n(\text{BF}_4)$ ($n = 2, 3$ oder 4) wurden dargestellt.

Die Untersuchungen werden nach verschiedenen Seiten fortgesetzt; über die vorliegenden Ergebnisse wird demnächst ausführlich berichtet.

Eingeg. am 16. August 1955 [Z 230]

Darstellung von Imino-Quecksilber(II)-halogeniden und Derivaten

Von Prof. Dr. A. MEUWSEN und Dipl.-Chem. G. WEISS
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen

Imino- Hg(II) -bromid $\text{HN}(\text{HgBr})_2$ wurde 1910 von R. Widmann¹⁾ aufgefunden, 1952 von W. Rüdorff und K. Brodersen²⁾ neu dargestellt, röntgenographisch untersucht und strukturell als $[\text{Hg}_2(\text{NH}_3)_2]\text{Br} \cdot \text{HgBr}_2$ erkannt. Mit Hilfe der Umsetzung



konnte hier H. Gutsche erstmals $\text{HN}(\text{HgCl})_2$, auf anderem Wege auch dessen Äthyl-Derivat, gewinnen. G. Weiss stellte nach obiger Gleichung Imino- Hg(II) -halogenide dar, in denen $\text{R} = \text{H}$, C_2H_5 , $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, C_6H_5 , Naphthyl- und NH_3 , $\text{Hal} = \text{Cl}$ oder Br sein kann. Die Umsetzungen wurden mit wäßrigen Suspensionen von frisch gefälltem HgO und geringem $(\text{NH}_3\text{R})\text{-Hal}$ -Überschuß bei entspr. Temperaturen vorgenommen. Jodide oder Rhodanide konnten nicht erhalten werden.

Die Verbindungen sind staubfeine, voluminöse, farblose bis gelbe, mehr oder weniger lichtempfindliche Pulver, in heißer 2n HCl unter Zersetzung löslich. $\text{HN}(\text{HgBr})_2$ ist gegenüber kaltem Wasser einigermaßen beständig, das grünlich-gelbe $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{HgCl})_2$ verträgt in wäßriger Suspension sogar Temperaturen bis 80°C . Bei den Äthyl-Verbindungen gelang es, Hydrolyseprodukte zu fassen, deren Zusammensetzung recht gut der Formel $[\text{Hg}_2(\text{NC}_2\text{H}_5)_2]\text{OH} \cdot \text{HgHal}_2$ entspricht.

Die oben formulierte Umsetzung vollzieht sich so, daß z. B. aus $(\text{NH}_3\text{R})\text{Cl}$ und gelbem HgO primär $(\text{HgNHR})\text{Cl}$ und daraus mit HgCl_2 erst $\text{R}\cdot\text{N}(\text{HgCl})_2$ entsteht. Demselben Reaktionsmechanismus folgt auch die Rüdorff und Brodersen²⁾ gelungene $\text{HN}(\text{HgBr})_2$ -Darstellung aus HgBr_2 und NH_3 in Gegenwart von NH_4Br .

Eingeg. am 16. August 1955 [Z 232]

Über Hydrazin-iso-disulfonate

Von Prof. Dr. A. MEUWSEN und Dipl.-Chem. H. TISCHER
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen

Neben freier $\text{H}_2\text{N-NH}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ und deren Salzen³⁾ sind bislang nur noch Hydrazin-iso-disulfonate⁴⁾ bekannt, denen man symmetrische Struktur $\text{MeO}_2\text{S}\cdot\text{NH-NH}\cdot\text{SO}_3\text{Me}$ zuschreibt.

Durch Einwirkung von Sulfoperamidsäure $\text{H}_2\text{N-O-SO}_3\text{H}^5$ auf $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ ist es gelungen, isomere, asymmetrisch gebaute Hydrazin-iso-disulfonate $\text{H}_2\text{N-N}(\text{SO}_3\text{Me})_2$ zu erhalten. Mit etwa 45 % Ausbeute entsteht $\text{H}_2\text{N-N}(\text{SO}_3\text{K})_2$, das im Gegensatz zur symmetrischen Verbindung $\text{H}_2\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ wasserfrei kristallisiert. Von Lauge wird das Iso-disulfonat langsam unter N_2 -Entwicklung in Sulfit überführt. Mit Hg(I) -nitrat entsteht farbloses, in Wasser schwer lösliches $\text{H}_2\text{N-N}(\text{SO}_3\text{K})_2(\text{SO}_3\text{Hg})$, während Hg_2^{2+} mit symmetrischen $\text{H}_2\text{N}_2(\text{SO}_3\text{Me})_2$ einen gelben Niederschlag erzeugt.

Durch Umsatz des asymmetrischen K-Salzes mit Ba-acetat wurde in Wasser schwer lösliches, weniger beständiges $\text{H}_2\text{N-N}(\text{SO}_3\text{K})_2\cdot\text{Ba}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und daraus das Na- und NH_4 -Salz gewonnen, die abweichend von ihren symmetrisch gebauten Isomeren ebenfalls wasserfrei kristallisieren.

Endlich wurde aus $\text{H}_2\text{N-N}(\text{SO}_3\text{K})_2$ durch weitere Sulfonierung in guter Ausbeute $\text{KO}_2\text{S}\cdot\text{NH-N}(\text{SO}_3\text{K})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ sowie in geringer Menge ein Tetrasulfonat isoliert.

Eingeg. am 16. August 1955 [Z 231]

¹⁾ R. Widmann, Z. anorg. allg. Chem. 68, 1 [1910].
²⁾ W. Rüdorff u. K. Brodersen, Z. anorg. allg. Chem. 270, 145 [1952]; Z. Naturforsch. 9b, 164 [1954].
³⁾ W. Traube u. A. Vockerodt, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 938 [1914].
⁴⁾ R. Stollé u. K. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 4523 [1904]. E. Konrad u. L. Peltens, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 137 [1926].
⁵⁾ F. Sommer, O. F. Schulz u. M. Nassau, Z. anorg. allg. Chem. 147, 143 [1925].

Ein neuer Weg zum Diazomethan

Von Prof. Dr. EUGEN MÜLLER, Dr. D. LUDSTECK
und Dipl.-Chem. W. RUNDEL

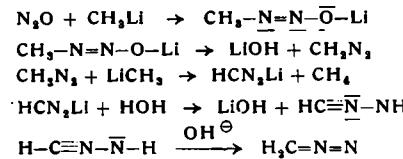
Institut für Angewandte Chemie der Universität Tübingen

Im Verlauf unserer Untersuchungen an Diazomethanen¹⁾ erschien es von präparativem Interesse, eine einfache neue Methode zur Gewinnung von Diazomethan zu besitzen. Die Analogie des Elektronen-Aufbaus des von uns dargestellten Iso-diazomethans zur Stickstoffwasserstoffssäure legt eine weitere Analogie zum Elektronen-Aufbau des Di-stickstoffmonoxys nahe:



Leitet man Di-stickstoffmonoxid unter Kühlung in ätherische Methyl-lithium-Lösung ein, so fällt nach einiger Zeit ein farbloser Niederschlag aus. Der Niederschlag wird von der überschüssigen Lösung abgetrennt. Er zeigt den charakteristischen Geruch des Diazomethyl-lithiums bzw. des Iso-diazomethans. Behandelt man diesen Niederschlag nach Überstichen mit frischem Äther mit 50 % iger Kalilauge, so nimmt die Ätherschicht beim Umschütteln eine gelbe, grünstichige Farbe an. Die Ätherlösung methyliert z. B. m-Nitro-benzoesäure zu dem entsprechenden Methylester, nachgewiesen durch Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Präparat.

Wir nehmen an, daß sich gemäß den Erfahrungen auch anderer Autoren²⁾ zunächst das Methyldiazotat bildet, das aber sehr unbeständig ist und z. T. bereits während des Einleitens des N_2O Lithiumhydroxyd unter Diazomethan-Bildung abspaltet. Das Diazomethan gibt mit Methyl-lithium das Diazomethyl-lithium¹⁾, dessen alkalische Hydrolyse über das Iso-diazomethan wieder zum Diazomethan führt:



Ein Versuch mit Phenyl-lithium³⁾ ergibt, daß sich auch hier zunächst das Diazotat bildet, dessen vermutlich radikalischer Zerfall und Reaktionsweise zahlreiche Folgeprodukte gibt.

Die ausführliche Beschreibung unserer Diazomethan-Versuche erfolgt an anderer Stelle.

Eingeg. am 24. Aug. 1955 [Z 233]

Die Konstitution des Despeptido-actinomycins

Von Prof. Dr. H. BROCKMANN und Dr. H. MUXFELDT
Organisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Wie kürzlich mitgeteilt¹⁾, ist das beim Baryt-Abbau der Actinomycine entstehende Despeptido-actinomycin⁴⁾ ein Dioxydimethyl-acridon-chinon-(5,8) (I). Auf Grund folgender Befunde gelang es nunmehr, auch die Stellung der beiden Methyl- und Oxy-Gruppen festzulegen.

Da Despeptido-actinomycin gegen Alkali sehr beständig ist, sich mit Methanol-Salzsäure nicht verestern läßt und mit Hypojodit unter Entfärbung 0,9 Mol Jodoform gibt, muß eine Methyl-Gruppe im Chinon-Ring stehen. Für die Anordnung der beiden Methyl- und Oxy-Gruppen gibt es auch dann noch 24 verschiedene Möglichkeiten. Durch stufenweisen Abbau hier eine Auswahl zu treffen, schien auf Grund von Vorforsuchen aussichtslos. Deshalb wurde versucht, dieses Ziel spektroskopisch zu erreichen.

Despeptido-actinomycin läßt sich durch Reduktion seines chinoiden Systems und anschließende Methylierung in ein blaßgelbes, kristallisiertes Derivat vom F_p 184°C überführen, das seiner Entstehung und Analyse nach ein Tetramethoxy-dimethyl-acridon ist. Wie an einer größeren Zahl von Methoxy-acridonen und Methyl-acridonen gezeigt werden konnte, hängt die Lage ihrer Absorptionsmaxima in gesetzmäßiger Weise von Zahl und Stellung der Methoxy- und Methyl-Gruppen ab und kann additiv aus den „Verschiebungsbeträgen“ der einzelnen Methoxy-Gruppen berechnet werden. Durch Anwendung dieser spektroskopischen

¹⁾ E. Müller u. D. Ludsteck, Chem. Ber. 87, 1887 [1954]; 88, 921 [1955]; E. Müller u. W. Rundel, Chem. Ber. 88, 917 [1955].

²⁾ E. Zerner, Mh. Chem. 34, 1609 [1913]. — W. Schlenk u. E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 464, 1 [1928]. — F. M. Beringer u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 75, 3984 [1953]. — R. Meier, Chem. Ber. 86, 1483 [1953]; ferner Vortragsreferat, diese Ztschr. 66, 341 [1954]; R. Meier u. K. Rappold, diese Ztschr. 65, 560 [1953].

³⁾ H. Brockmann u. H. Muxfeldt, Naturwissenschaften 41, 500 [1954].

⁴⁾ H. Brockmann u. N. Grubhofer, Naturwissenschaften 37, 494 [1950]; Chem. Ber. 86, 1407 [1953]; H. Brockmann u. K. Vohwinkel, Naturwissenschaften 47, 258 [1954].