

# Zum Bildungsmechanismus der Metall-Kohlenstoff-Bindung und über die Reaktionsfähigkeit metallorganischer Verbindungen der Schwermetalle

Von Prof. Dr. O. A. REUTOW

Chemische Fakultät der Universität Moskau

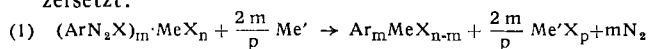
Nach einem Plenarvortrag auf dem XVII. Internationalen Kongreß für Reine und Angewandte Chemie in München\*)  
am 31. August 1959

Entgegen bisherigen Ansichten verlaufen die Nesmejanow-Reaktion (Synthese metallorganischer Verbindungen aus Diazoniumhalogenid-Metallhalogenid-Doppelsalzen) und die Synthese metallorganischer Verbindungen aus Diphenylhalogenonium-Salzen und Metallhalogeniden über ionische Mechanismen. — Metallorganische Verbindungen bieten die Möglichkeit zur Untersuchung der elektrophilen Substitution am gesättigten Kohlenstoff-Atom. Der Mechanismus dieser Reaktion konnte durch stereochemische und kinetische Untersuchungen der Disproportionierung und Synproportionierung von Organo-quecksilber-Verbindungen aufgeklärt werden. Die homolytische Substitution am gesättigten Kohlenstoff-Atom, deren einfachstes Beispiel der Metall-Austausch zwischen Quecksilberalkylen und Quecksilber ist, verläuft nicht über freie Radikale, sondern nach einem „gleitenden“ Mechanismus. Verschiedene symmetrische Organo-quecksilber-Verbindungen tauschen in Lösung ihre Quecksilber-Atome aus. Auch diese Reaktion verläuft nicht über freie Radikale.

Die Vielfalt von Methoden der Synthese metallorganischer Verbindungen schließt eine gemeinsame Betrachtung ihres Mechanismus in einer Publikation aus. Hier sei die Aufmerksamkeit auf unsere an der Moskauer Universität ausgeführten Untersuchungen des Mechanismus der Synthese metallorganischer Verbindungen mit Hilfe von Onium-Verbindungen einerseits und der Austauschreaktionen metallorganischer Verbindungen andererseits gelenkt.

## I. Die Nesmejanow-Reaktion

1929 entdeckte Nesmejanow<sup>1)</sup> die Diazo-Methode der Synthese metallorganischer Verbindungen, bei der man nach Gl. (1) Diazonium-Doppelsalze durch Metallpulver zersetzt:

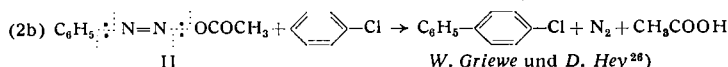
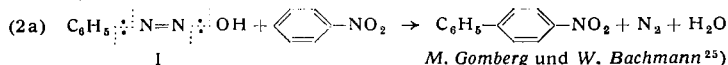
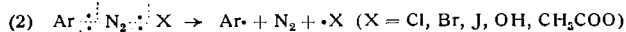


Me = zu arylisierendes Metall mit der Wertigkeit n, Me' = reduzierendes Metall mit der Wertigkeit p.

Die Nesmejanow-Reaktion wurde für die Synthese der metallorganischen Verbindungen des Quecksilbers<sup>2-6)</sup>, Zinns<sup>7, 8)</sup>, Bleis<sup>9, 10)</sup>, Arsens<sup>11-13)</sup>, Antimons<sup>14-22)</sup>, Wismuts<sup>23)</sup> und Thalliums<sup>24)</sup> angewandt.

## Zerfallsmechanismen von Diazo-Verbindungen

Zur Klärung der Nesmejanow-Reaktion muß man zunächst erwähnen, daß Diazo-Verbindungen je nach dem Charakter des Anions in organischen Lösungsmitteln sowohl homolytisch (Gl. (2)) als auch heterolytisch (Gl. (3)) zersetzt werden können:



\*) Die Plenar- und Sektionshauptvorträge des XVII. IUPAC-Kongresses werden demnächst als Buch bei Butterworths Scientific Publications, London, und im Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., erscheinen.

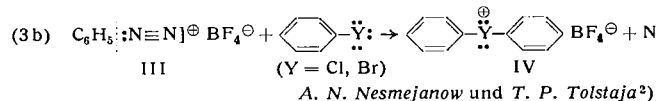
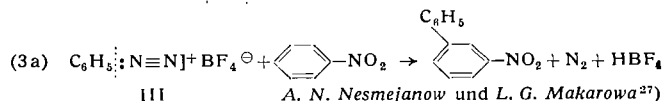
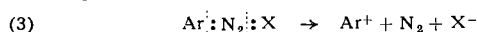
<sup>1)</sup> A. N. Nesmejanow, J. russ. physik.-chem. Ges. 61, 1393 [1929]; 62, 1010 [1929].

<sup>2)</sup> A. N. Nesmejanow u. E. J. Kan, J. russ. physik.-chem. Ges. 61, 1407 [1929]; 62, 1018 [1929].

<sup>3)</sup> A. N. Nesmejanow u. I. T. Eskin, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1942, 116.

<sup>4)</sup> A. N. Nesmejanow, N. F. Gluschnew, P. F. Epifanski u. A. I. Flegontow, J. allg. Chem. (russ.) 4, 713 [1934]; Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 130 [1934].

heterolytische Zersetzung:



<sup>5)</sup> A. N. Nesmejanow u. L. G. Makarowa, J. allg. Chem. (russ.) 1, 598 [1931].

<sup>6)</sup> A. N. Nesmejanow u. I. F. Luzenko, J. allg. Chem. (russ.) 11, 382 [1941].

<sup>7)</sup> A. N. Nesmejanow, K. A. Kotscheschkow u. W. A. Klimowa, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1877 [1935]; K. A. Kotscheschkow, A. N. Nesmejanow u. W. A. Klimowa, J. allg. Chem. (russ.) 6, 167 [1936].

<sup>8)</sup> A. N. Nesmejanow u. L. G. Makarowa, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 87, 421 [1952].

<sup>9)</sup> N. K. Gipp, K. A. Kotscheschkow u. A. N. Nesmejanow, J. allg. Chem. (russ.) 7, 172 [1936].

<sup>10)</sup> A. N. Nesmejanow, K. A. Kotscheschkow u. M. M. Nad, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1945, 552.

<sup>11)</sup> W. Waters u. W. Hanby, J. chem. Soc. [London] 1946, 1029.

<sup>12)</sup> O. A. Reutow u. J. G. Bundel, Nachr. Moskauer Staatl. Univ. N 8, 85 [1955].

<sup>13)</sup> O. A. Reutow u. J. G. Bundel, J. allg. Chem. (russ.) 25, 2324 [1955].

<sup>14)</sup> A. N. Nesmejanow u. K. A. Kotscheschkow, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1944, 416.

<sup>15)</sup> O. A. Reutow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 87, 73 [1952].

<sup>16)</sup> O. A. Reutow u. A. Markowskaja, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 98, 979 [1954].

<sup>17)</sup> O. A. Reutow, A. Markowskaja u. A. N. Lowzowa, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 99, 269 [1954].

<sup>18)</sup> A. N. Nesmejanow, O. A. Reutow u. P. G. Knoll, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1954, 410.

<sup>19)</sup> O. A. Reutow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 87, 991 [1952].

<sup>20)</sup> O. A. Reutow u. W. W. Kondratjewa, J. allg. Chem. (russ.) 24, 1259 [1954].

<sup>21)</sup> A. N. Nesmejanow, O. A. Reutow u. O. A. Ptizina, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 91, 1341 [1953].

<sup>22)</sup> O. A. Reutow u. A. Markowskaja, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 99, 543 [1954].

<sup>23)</sup> T. K. Kosminskaja, M. M. Nad u. K. A. Kotscheschkow, J. allg. Chem. (russ.) 16, 891 [1946].

<sup>24)</sup> A. N. Nesmejanow u. L. G. Makarowa, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 87, 417 [1952].

<sup>25)</sup> M. Gomberg u. W. Bachmann, J. Amer. chem. Soc. 46, 2339 [1924]; M. Gomberg u. J. Pernert, ebenda 48, 1372 [1926].

<sup>26)</sup> W. Griewe u. D. Hey, J. chem. Soc. [London] 1934, 1797.

<sup>27)</sup> A. N. Nesmejanow u. L. G. Makarowa, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1947, 213; Wissenschaftl. Ber. Moskauer Staatsuniv. 132, 109 [1950].

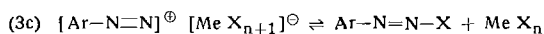
<sup>28)</sup> A. N. Nesmejanow, T. P. Tolstaja u. L. S. Issajewa, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 104, 872 [1955]; A. N. Nesmejanow u. T. P. Tolstaja, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 105, 95 [1955].

Während das bei der Zersetzung des Phenylidiazohydroxyds (I) und Phenylidiaoacetats (II) entstehende Phenyl-Radikal in einen Benzol-Ring para- oder orthoständig sowohl zu Substituenten erster als auch zweiter Ordnung eintritt (Gl. (2a), (2b)), unterliegt das bei der Zersetzung des Aryldiazonium-tetrafluorborats (III) entstehende Phenyl-Kation, wie jedes elektrophile Reagens, der Orientierungsregel und tritt, zum Beispiel bei der Reaktion mit Nitrobenzol (Gl. (3a)) in die meta-Stellung zur Nitro-Gruppe. Bei der Zersetzung des Phenylidiazonium-tetrafluorborats in Chlor- oder Brombenzol (Gl. (3b)) lagert sich das Phenyl-Kation an ein freies Elektronenpaar des Halogen-Atoms an, wodurch Salze des Diphenylchloronium- und Diphenylbromonium-Ions (IV) gebildet werden.

#### Mechanismus der Nesmejanow-Reaktion

Bis vor kurzem galt die Nesmejanow-Reaktion allgemein als ein homolytischer, über neutrale Radikale verlaufender Prozeß. Diese Vorstellungen<sup>29)</sup> stützten sich darauf, daß bei der Nesmejanow-Reaktion Nebenprodukte (Kohlenwasserstoffe, Lösungsmittel-Chlorierungsprodukte) beobachtet werden, die nur durch Reaktionen neutraler Radikale Ar· und Cl· entstehen können. Diese Nebenprodukte können jedoch das Resultat von Nebenreaktionen sein, während die Hauptreaktion, die zur Bildung der metallorganischen Verbindungen führt, heterolytisch verlaufen kann.

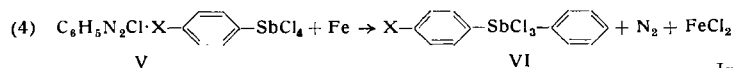
Es gelang uns festzustellen<sup>30)</sup>, daß die Diazonium-Doppelsalze unter den Bedingungen der Nesmejanow-Reaktion zur Dissoziation fähig sind, wobei freies Aryldiazoniumchlorid entsteht.



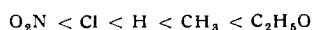
Die Zersetzung des Aryldiazonium-chlorids durch ein Metallpulver (oder die thermische Zersetzung) führt natürlich zur Bildung von Radikalen, die mit dem Lösungsmittel reagieren. Diese Nebenreaktion steht offenbar in keiner direkten Beziehung zu der Reaktion zwischen dem Diazonium-Doppelsalz und dem Metall, die zur Entstehung der metallorganischen Verbindung führt.

#### a) Einfluß von Substituenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Phenylidiazoniumchlorid-Phenyltetrachlorstibin-Doppelsalze

Als wir die Abhängigkeit der Zersetzungs-Geschwindigkeit der Phenylidiazoniumchlorid-Aryltetrachlorstibin Doppelsalze (V) gemäß Gl. (4) vom Substituenten X un-

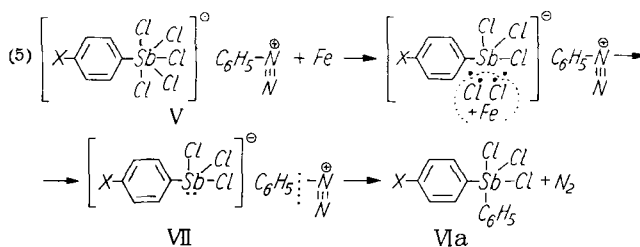


tersuchten, fanden wir<sup>31)</sup>, daß die Substituenten X die Reaktion in dem Maße beschleunigen, in welchem ihre Elektronendonator-Eigenschaften steigen:



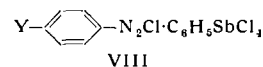
Da die Elektronendichte bei Radikalreaktionen nicht der bestimmende Faktor ist (vgl. z. B. <sup>32)</sup>), ist eine so einfache Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Donator-Stärke der Substituenten unverständlich, wenn die genannte Reaktion als homolytisch aufgefaßt wird. Dagegen kann die beobachtete Abhängigkeit durch die Annahme einer heterolytischen Zersetzung der Diazonium-Doppelsalze durch das Eisen-Pulver ihre Erklärung erhal-

ten, z. B. nach dem Schema Gl. (5). Bei einem solchen Mechanismus wird natürlich die heterolytische Addition des Aryl-Kations an das freie Elektronenpaar des intermediär

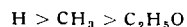


gebildeten Doppelsalzes (VII) durch Substituenten erster Ordnung beschleunigt und durch Substituenten zweiter Ordnung verzögert.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Phenylidiazonium-Doppelsalze substituierter Phenyl-tetrachlorstibine (VIII) vom Charakter des Substituenten Y<sup>33)</sup>



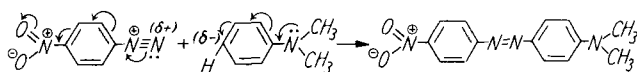
läßt sich ebenfalls durch die Annahme einer heterolytischen Reaktion erklären; die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Donatorstärke der Substituenten ab:



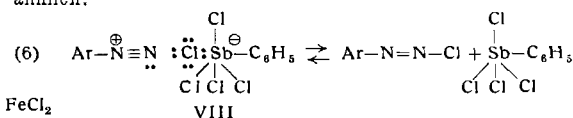
Ist Y ein Substituent zweiter Ordnung (NO<sub>2</sub>, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), so sind die Diazonium-Doppelsalze in Aceton-Lösung merklich dissoziiert; bei Einwirkung von Eisen-Pulver verlaufen zwei Reaktionen nebeneinander, nämlich die Zersetzung des Doppelsalzes und die Zersetzung des freien Aryldiazonium-Ions.

Die Fähigkeit zur Dissoziation der Doppelsalze vom Typ VIII bzw. allgemein beliebiger Doppelsalze [p-Y-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>Cl·MeCl<sub>n</sub> (Y = Substituent zweiter Ordnung)] läuft der Tendenz der zugrundeliegenden Diazo-Verbindungen [p-Y-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N≡N]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> zur Azo-Kuppelung parallel. Die Ursache dürfte für beide Erscheinungen die gleiche sein.

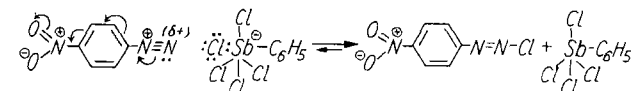
Bekanntlich geht z. B. p-Nitrophenyl-diazoniumchlorid leicht Azo-Kuppelung ein, da die elektronen-anziehende Nitro-Gruppe eine positive Teilladung am endständigen Stickstoff-Atom der Diazo-Gruppe schafft.



Die reversible Dissoziation in die Komponenten (Gl. (6)), zu welcher in mehr oder weniger hohem Grade alle Diazonium-Doppelsalze fähig sind, ist in gewissem Maße der Azo-Kuppelung ähnlich:



In beiden Reaktionen verknüpft sich das Diazonium-Kation mit dem Donator-Atom (im ersten Falle dem des Kohlenstoffes, im zweiten Falle dem des Chlors) kovalent unter Beanspruchung eines „fremden“ Elektronenpaars. Es ist verständlich, daß die Dissoziation des Doppelsalzes, ebenso wie die Azo-Kuppelung durch Substituenten zweiter Ordnung erleichtert werden muß:



Von diesem Standpunkt aus ist es verständlich, warum das 2,4-Dinitrophenyl-diazoniumchlorid, eines der energischsten Reagentien bei der Azo-Kuppelung, keine Diazoniumdoppelsalze bildet.

#### b) Beständigkeit substituierter Diazoniumchlorid-Phenyltetrachlorstibin-Doppelsalze

Zu ähnlichen Schlußfolgerungen führt die Untersuchung der Beständigkeit der Diazoniumchlorid-Aryldichlorstibin-Doppelsalze (VII; in dem Reaktionsschema Gl. (5) sind

<sup>29)</sup> W. Waters: Chemie der freien Radikale, Verlag Ausländischer Literatur, Moskau 1948, S. 178 (russ. Ausgabe).

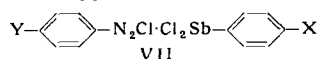
<sup>30)</sup> O. A. Reutow, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1956, 943.

<sup>31)</sup> O. A. Reutow, A. Markowskaja u. R. E. Mardaleischwilli, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 104, 253 [1955].

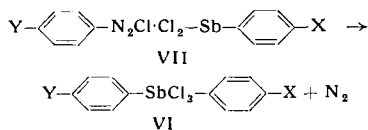
<sup>32)</sup> D. Hey, Quart. Rev. (Chem. Soc., London) 8, 308 [1954].

<sup>33)</sup> O. A. Reutow, A. Markowskaja u. R. E. Mardaleischwilli, Z. physik. Chem. 30, 2533 [1956].

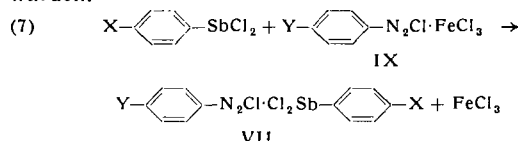
Doppelsalze dieses Typs als Zwischenverbindungen ange-



nommen). Diese zerfallen in Aceton oder Äthylacetat leicht unter Bildung von Diaryltrichlorstibinen.



In Tabelle 1 sind die Diazonium-Doppelsalze der Aryldichlorstibine angeführt, welche aus den Diazonium-Doppelsalzen des Eisen(III)-chlorids (IX) nach Gl. (7) erhalten wurden.



Substituent Y	Substituent X			
	p-O <sub>2</sub> N-	p-H <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> S-	p-H-	p-CH <sub>3</sub> -
p-O <sub>2</sub> N- .....	-	-	-	-
m-O <sub>2</sub> N- .....	-	-	-	-
p-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOC- ..	-	-	-	-
p-CH <sub>3</sub> -C(=O)- .....	+	-	-	-
p-H- .....	+	+	+	-
p-CH <sub>3</sub> - .....	+	?	+	+
p-CH <sub>3</sub> O- .....	+	?	+	+
p-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O- .....	?	+	+	?
p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N- ...	+	+	+	+

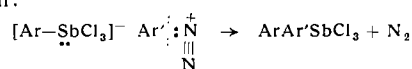
Tabelle 1. Beständigkeit der Doppelsalze vom Typ VII in Abhängigkeit vom Charakter der Substituenten X und Y  
+: Doppelsalz dargestellt, -: Salz nicht existenzfähig, ? : Salz nicht untersucht

Die Beständigkeit der Salze vom Typ VII hängt, wie aus Tabelle 1 ersichtlich, sowohl von X als auch von Y ab<sup>34</sup>). Substituenten erster Ordnung setzen in der antimon-organischen Komponente die Beständigkeit der Doppelsalze herab, während sie in der Diazokomponente dieselbe steigern. Umgekehrt verhalten sich Substituenten zweiter Ordnung.

Infolgedessen sind speziell diejenigen Salze, welche in der Diazo-Komponente einen Substituenten zweiter Ordnung und in der antimon-organischen Komponente einen Substituenten erster Ordnung enthalten, durchweg nicht existenzfähig und zerfallen bei allen Versuchen, sie darzustellen, sofort unter Bildung von Diaryl-antimontrichlorid. Diese Erscheinung ist unverständlich, wenn man den heute allgemein anerkannten Standpunkt vertritt, daß die Zersetzung der Diazonium-Doppelsalze eine Radikalreaktion ist:

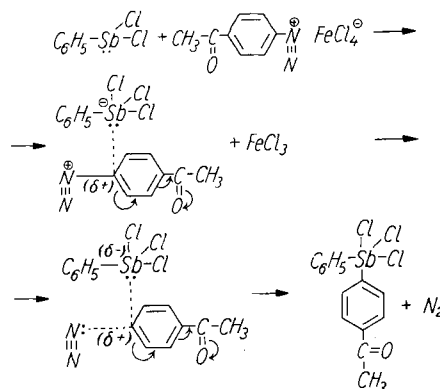


Nimmt man dagegen einen heterolytischen Reaktionsverlauf an:

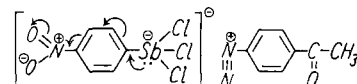


so läßt sich die beobachtete Abhängigkeit der Existenzfähigkeit der Doppelsalze vom Typ VII von ihrem Bau zwanglos erklären.

Die Unbeständigkeit von Diazonium-Doppelsalzen mit einem Substituenten zweiter Ordnung in der Diazo-Komponente ist offenbar durch die Wechselwirkung zwischen dem Anion der antimon-organischen Verbindung und dem Aryldiazonium-Kation bedingt. Diese Wechselwirkung kommt dadurch zustande, daß das Antimon-Atom ein freies Elektronenpaar besitzt und das mit dem Stickstoff verbundene Ring-Kohlenstoff-Atom eine positive Ladung aufweist, die durch die elektronen-abziehende Wirkung des Substituenten zweiter Ordnung bedingt ist:



Wenn in die ortho- oder para-Stellung des Phenyl-dichlorostibins ein Substituent zweiter Ordnung eingeführt wird, so verschiebt sich das freie Elektronenpaar des Antimon-Atoms zum Benzol-Ring hin. Dadurch wird die Wechselwirkung des Antimon-Atoms mit dem Kohlenstoff-Atom der Diazonium-Komponente geschwächt und somit die Beständigkeit des Doppelsalzes erhöht:

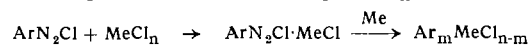
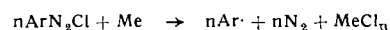


Das ist wahrscheinlich die Erklärung dafür, daß p-Nitrophenyl-dichlorostibin auch mit solchen Aryldiazonium-halogeniden beständige Salze gibt, die einen Substituenten zweiter Ordnung enthalten (Acetyl).

### c) Folgerungen

Die angeführten Tatsachen zwingen uns, die Vorstellung eines homolytischen Verlaufes der Synthese metallorganischer Verbindungen mittels der Diazonium-Doppelsalze und speziell der Nesmejanow-Reaktion zu revidieren und die Meinung auszusprechen, daß diese Reaktionen einen heterolytischen Charakter haben.

Die Zusammenhänge zwischen der Nesmejanow-Reaktion und der Reaktion der Aryldiazonium-chloride mit Elementen nach Waters<sup>35, 36</sup>) sollen hier nicht näher erörtert werden. Wir erwähnen nur folgendes. Wenn man annimmt, daß die Waters-Reaktion (ganz oder vorherrschend) über das Zwischenstadium der Diazoniumchlorid-Metallchlorid-Doppelsalze verläuft:



so werden die charakteristischen Besonderheiten der beiden Reaktionen verständlich<sup>30, 37</sup>).

Die Annahme, wonach die Reaktion von Waters über die Bildung von Diazonium-Doppelsalzen verläuft, bezieht sich nur auf Metalle (Hg, Sb, Sn usw.). Bei Nichtmetallen (S, Se, Te), deren Chloride keine beständigen Doppelsalze mit den Aryldiazonium-chloriden liefern, ist der Mechanismus der Wechselwirkung mit ArN<sub>2</sub>Cl zweifellos ein anderer, nämlich ein Radikal-Mechanismus. Es müssen nun solche Grenzelemente existieren, welche die element-organischen Verbindungen bei der Reaktion mit ArN<sub>2</sub>Cl gleichzeitig auf zwei verschiedene Weisen bilden können,

<sup>34</sup>) O. A. Reutow u. O. A. Ptizina, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 102, 291 [1955].

<sup>35</sup>) F. Makin u. W. Waters, J. chem. Soc. [London] 1938, 843.

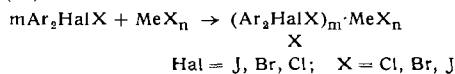
<sup>36</sup>) W. Waters, J. chem. Soc. [London] 1939, 864.

<sup>37</sup>) O. A. Reutow, Tetrahedron 1, 64 [1957].

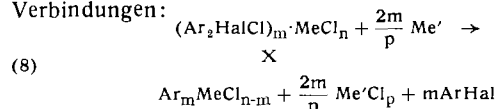
und zwar a) durch die Radikalreaktion mit dem Element E und b) durch die heterolytische Reaktion des Elementes E mit dem intermediär gebildeten Doppelsalz  $(\text{ArN}_2\text{Cl}) \cdot \text{ECl}_n$ . Möglicherweise ist Arsen, dessen Chlorid mit  $\text{ArN}_2\text{Cl}$  nur unbeständige Salze liefert, ein solches Grenzelement.

## II. Synthese metallorganischer Verbindungen aus Diphenylhalogenonium-Salzen

Diphenyljodonium-, Diphenylbromonium- und Diphenylchloronium-Salze reagieren leicht mit Schwermetallhalogeniden unter Bildung von Diarylhalogenonium-Doppelsalzen (X):



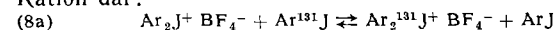
Bei der Zersetzung der Diarylhalogenonium-Doppelsalze durch Metallpulver entstehen nach Gl. (8) Aryl-Metall-Verbindungen:



Me = zu arylisierendes Metall mit der Wertigkeit n, Me' = reduzierendes Metall mit der Wertigkeit p.

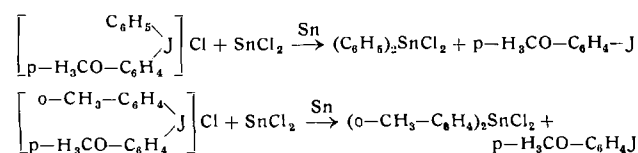
Zu den besten präparativen Resultaten gelangt man bei Anwendung der leicht zugänglichen Diaryljodonium-Doppelsalze<sup>38,39</sup>. In der Praxis zersetzt man ein Gemisch von Diaryljodonium-chlorid und Metallchlorid durch das Metallpulver.

Für Diaryljodonium-Verbindungen sind ebenso wie für die Diazo-Verbindungen je nach den Reaktionsbedingungen und dem Charakter des Anions sowohl homolytische<sup>40,41</sup> als auch heterolytische<sup>42,43</sup> Zerfallsreaktionen bekannt. Beispielsweise stellt die kürzlich entdeckte<sup>43a</sup> Isotopenaustauschreaktion (8a), die bei einer Temperatur nahe dem Zersetzungspunkt der Diaryljodonium-tetrafluorborate verläuft, eine heterolytische Zersetzung der letzteren und Arylierung der Verbindung  $\text{ArJ}$  durch das Aryl-Kation dar:



### Mechanismus

Die von uns bei der Untersuchung der Zersetzung von Jodonium-Doppelsalzen durch Metallpulver erhaltenen Resultate zeigen, daß diese Reaktion, ähnlich wie die *Nesmejanow*-Reaktion, heterolytisch verläuft. Insbesondere hat sich herausgestellt, daß bei der Zersetzung von unsymmetrischen Jodonium-Salzen in Aceton unter unseren Bedingungen immer der durch den stärkeren Elektronenacceptor substituierte Aryl-Rest auf das Metall übergeht<sup>39,44,45</sup>. Einige Beispiele sind nachstehend aufgeführt.



<sup>38</sup>) O. A. Ptizina, O. A. Reutow u. M. F. Turtshinski, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 114, 110 [1957].

<sup>39</sup>) O. A. Reutow, O. A. Ptizina u. Hun-Ven Chu, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 122, N 5, 825 [1958].

<sup>40</sup>) R. Sandin, F. McClure u. F. Irvin, J. Amer. chem. Soc. 61, 2944 [1939].

<sup>41</sup>) J. D. Roberts, M. C. Caserio u. D. L. Glusker: Theoretical Organic Chemistry, Proceedings and Discussions of the Kékulé Symposium, Butterworths Scientific Publications, London 1958, S. 103.

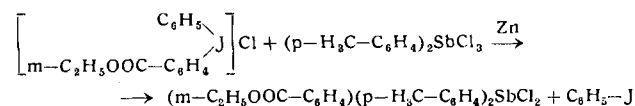
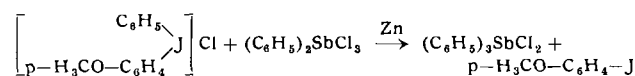
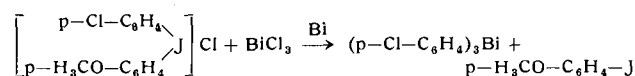
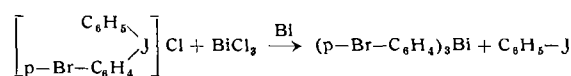
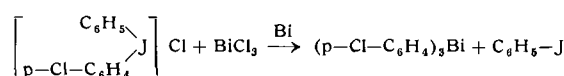
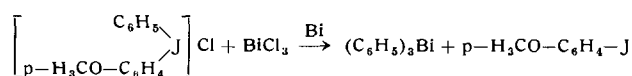
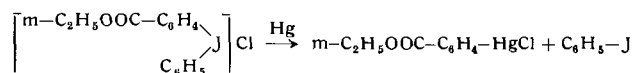
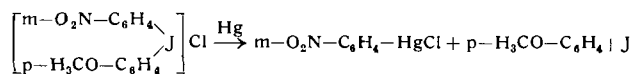
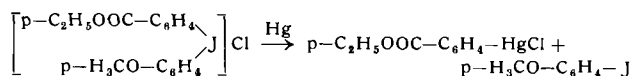
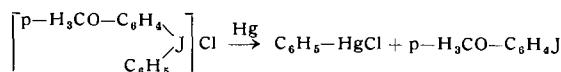
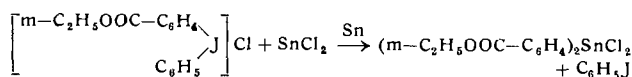
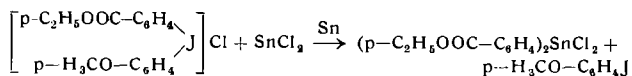
<sup>42</sup>) L. G. Makarowa u. A. N. Nesmejanow, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1945, 617.

<sup>43</sup>) M. Beringer, U. Drexler, E. M. Gindler u. G. C. Lumpkin, J. Amer. chem. Soc. 75, 2708 [1953].

<sup>43a</sup>) Mit G. Ertel.

<sup>44</sup>) O. A. Reutow, O. A. Ptizina u. N. B. Stjashkina, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 122, 1032 [1958].

<sup>45</sup>) O. A. Ptizina, O. A. Reutow u. M. F. Turtshinski, Wissenschaftl. Ber. Hochschule Moskau, Chemie u. chem. Technol. 1959, Nr. 1, 138.

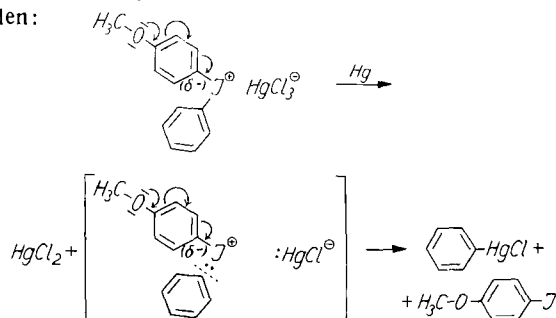


Bemerkenswerterweise wurde in einzelnen Fällen neben dem Übergang des stärker elektronegativen Restes gleichzeitig auch der Übergang des anderen Restes zum Metall beobachtet.

Offensichtlich wird in diesen Fällen dieselbe Gesetzmäßigkeit beobachtet, welche *Beringer*<sup>43</sup>) bei der heterolytischen Arylierung der Amine, Alkohole und Phenole durch unsymmetrische Diaryljodonium-Salze beobachtete.

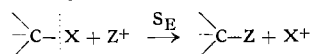
In letzter Zeit sind eine Reihe von Angaben erhalten worden, welche zeigen, daß die polaren Faktoren in den Radikal-Reaktionen eine wesentliche Rolle spielen. Deshalb kann auf den heterolytischen Charakter der Reaktion einer Verbindung auf Grund ihrer Beeinflussung durch polare Faktoren nur dann geschlossen werden, wenn der Charakter des Einflusses derselben polaren Faktoren auf eine mit Sicherheit homolytische oder heterolytische Reaktion derselben oder einer ihrem Bau nach ähnlichen Verbindung bekannt ist.

Der heterolytische Mechanismus der Zersetzung der Doppelsalze unsymmetrischer Diaryljodonium-chloride kann z. B. im Falle der Synthese von quecksilber-organischen Verbindungen durch folgendes Schema dargestellt werden:



### III. Austauschreaktionen metallorganischer Verbindungen

Elektrophile Substitutionsreaktionen ( $S_E$ ) am gesättigten Kohlenstoffatom sind bis 1953<sup>47,48)</sup> nicht untersucht worden. Besonders geeignete Objekte für ein Studium der

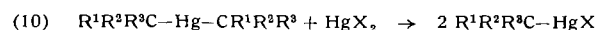


elektrophilen Substitution am gesättigten Kohlenstoff-Atom sind infolge der Polarisierung der Metall-Kohlenstoff-Bindung im Sinne von  $\text{Me}^{\oplus}-\text{C}^{\ominus}$  die metallorganischen Verbindungen. Unter diesen wiederum läßt sich mit den quecksilberorganischen Verbindungen am besten arbeiten; denn sie sind unter gewöhnlichen Bedingungen beständig, zugleich aber genügend reaktionsfähig, und können leicht dargestellt und identifiziert werden.

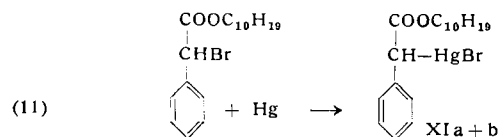
D. Cram untersuchte den Mechanismus der elektrophilen Substitution des Kohlenstoffes gegen Wasserstoff (unter Sprengung der C-C-Bindung) am gesättigten Kohlenstoff-Atom<sup>46a)</sup>.

#### Stereochemie der Disproportionierung und der Synproportionierung quecksilberorganischer Verbindungen

Wir haben zuerst die Symmetrisierung (Disproportionierung) der quecksilberorganischen Salze (Gl. 9)) und ihre Umkehrung, die Synproportionierung der symmetrischen quecksilberorganischen Verbindungen mit Quecksilberhalogenid (Gl. (10)) untersucht.

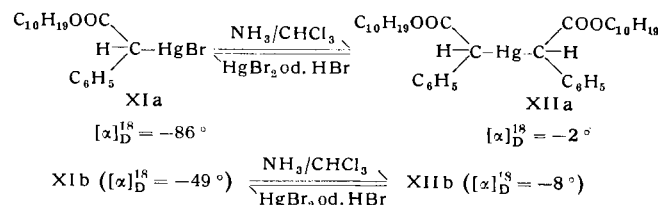


Als erste Objekte verwendeten wir diastereomere L-Menthylester der  $\alpha$ -Brommercuri-phenylelessigsäure (XI)<sup>46,47)</sup>, die aus dem entsprechenden Brom-Derivat und Quecksilber nach Gl. (11) dargestellt und durch Kristallisation aus Alkohol oder Aceton voneinander getrennt wurden.



Diastereomer XIa  $[\alpha]_D^{18} = -86^\circ$  Diastereomer XIb  $[\alpha]_D^{18} = -49^\circ$

Bei der Symmetrisierung des Diastereomers XIa mit  $[\alpha]_D^{18} = -86^\circ$  bildet sich nur ein Isomer der symmetrischen quecksilberorganischen Verbindung XIIa mit  $[\alpha]_D^{18} = -2^\circ$ , welches sich unter Einwirkung der äquimolekularen Menge von Bromwasserstoff oder Quecksilberbromid in das Ausgangsdiastereomer XIa umwandelt<sup>48-50)</sup>. Bei der Symmetrisierung des Diastereomers XIb mit  $[\alpha]_D^{18} = -49^\circ$  bildet sich ebenfalls nur eine symmetrische quecksilberorganische Verbindung XIIb mit  $[\alpha]_D^{18} = -8^\circ$ , welche mit Bromwasserstoff oder Quecksilberbromid das Ausgangsdiastereomer XIb zurückliefert.



<sup>46a)</sup> D. J. Cram, J. Allinger u. A. Langemann, Chem. and Ind. 1955, 919; J. Cram, Privatmitteilung.

<sup>46b)</sup> O. A. Reutow u. M. A. Besproswany, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 80, 765 [1951].

<sup>47)</sup> A. N. Nesmejanow, O. A. Reutow u. S. S. Poddubnaja, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1953, 649.

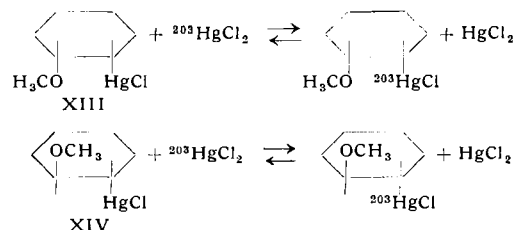
<sup>48)</sup> A. N. Nesmejanow, O. A. Reutow u. S. S. Poddubnaja, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 88, 479 [1953]; Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1953, 850.

<sup>49)</sup> O. A. Reutow, Angew. Chem. 69, 688 [1957].

<sup>50)</sup> A. N. Nesmejanow, O. A. Reutow, Jan-Tsei U, u. Tsin-Tschu Lu, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1958, 1327.

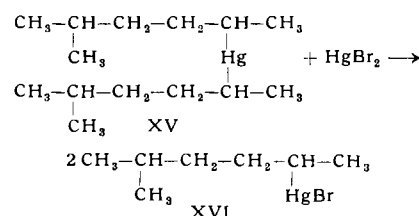
Demnach verlaufen die Symmetrisierung der quecksilberorganischen Salze und die Synproportionierung der symmetrischen quecksilberorganischen Verbindungen mit Quecksilberhalogenid, beides Reaktionen der elektrophilen Substitution am gesättigten Kohlenstoff-Atom, unter Beibehaltung der stereochemischen Konfiguration. S. Winstein<sup>51)</sup> fand bei der Reaktion des cis-2-Methoxy-cyclohexyl-neophyl-quecksilbers mit Quecksilberchlorid das gleiche Resultat.

Ähnliche Ergebnisse erhielten wir bei der Untersuchung der Stereochemie der Reaktion des Isotopen-Austausches der quecksilberorganischen Salze mit  $^{203}\text{Hg}$ -markiertem Quecksilberhalogenid. Der Isotopenaustausch der cis- und



trans-2-Methoxy-cyclohexyl-quecksilber(II)-chloride (XIII bzw. XIV) verläuft in Dioxan bei 120–130°C unter vollständiger Beibehaltung der stereochemischen Konfiguration<sup>52)</sup>. Die Beibehaltung der stereochemischen Konfiguration bei elektrophilen Reaktionen des untersuchten Typus wurde von uns auch an quecksilberorganischen Terpen-Derivaten bestätigt<sup>53)</sup>.

Schließlich untersuchten wir die Stereochemie der Synproportionierung symmetrischer quecksilberorganischer Verbindungen mit Quecksilber-bromid am Beispiel des Bis-(2-methylhexyl-(5)-)-quecksilbers(II) (XV), welches nur ein asymmetrisches Kohlenstoff-Atom im Kohlenwasserstoff-Rest besitzt<sup>54)</sup>. Auch hier wurde die Beibe-



haltung der stereochemischen Ausgangskonfiguration im entstehenden 2-Methylhexyl-(5)-quecksilber(II)-bromid (XVI) festgestellt. C. K. Ingold, E. D. Hughes und H. B. Charman fanden am einfachsten Beispiel des Di-sek.-butyl-quecksilbers gleichfalls Beibehaltung der Konfiguration<sup>54a)</sup>.

#### Kinetik der elektrophilen Substitution quecksilberorganischer Verbindungen

Die Untersuchung der Kinetik der Symmetrisierung quecksilberorganischer Salze unter Einwirkung von Ammoniak hat ergeben, daß diese Reaktion reversibel ist; sie geht nur bei beträchtlichem Überschuß an Ammoniak bis zum Ende und wird durch Zusatz der quecksilberorganischen Endverbindung verlangsamt. Die Reaktion ist bezüglich des quecksilberorganischen Salzes sowie bezüglich des Ammoniaks von zweiter Ordnung<sup>55)</sup>. Somit

<sup>51)</sup> S. Winstein, T. G. Traylor u. C. S. Garner, J. Amer. chem. Soc. 77, 3741 [1955].

<sup>52)</sup> O. A. Reutow, P. Knoll u. Jan-Tsei U, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 120, 125 [1958].

<sup>53)</sup> O. A. Reutow u. Tsin-Tschu Lu, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 110, 575 [1956]; J. allg. Chem. (russ.) 29, 182, 1617 [1959].

<sup>54)</sup> O. A. Reutow u. E. W. Uglowa, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1959, 757, 1691.

<sup>54a)</sup> H. B. Charman, E. D. Hughes u. C. K. Ingold, J. chem. Soc. [London] 1959, 2523, 2530.

<sup>55)</sup> O. A. Reutow, I. P. Belezkaja u. R. E. Mardaleischwilli, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 116, 617 [1957].



leichter erreicht werden, als wenn gleichartige Moleküle reagieren. Im Molekül XVIIa ist die Sprengung der alten Bindung C—Hg erleichtert, in XVIIb dagegen die Sprengung der Bindung Hg—Br.

Die Erfahrung bestätigt diese Annahme. Die „Cosymmetrisierung“ vom Typ der Gl. (17) wurde für die Fälle  $X = H, Y = Cl$ ;  $X = H, Y = Br$ ;  $X = CH_3, Y = H$  realisiert<sup>57a)</sup>. In allen Fällen wurde die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion errechnet. In den ersten beiden Fällen erwies sich die summarische Geschwindigkeit des Prozesses als größer als die Summe der Anfangsgeschwindigkeiten für die einzelnen Komponenten bei gleichen Konzentrationen. Es ist in diesem Zusammenhang von Interesse, daß der  $\alpha$ -Bromquecksilber(II)-p-methyl-phenylessigsäure-äthylester (XVIIb,  $X = CH_3$ ), welcher sich durch Ammoniak nicht symmetrisieren läßt, Cosymmetrisierung, z. B. mit  $\alpha$ -Bromquecksilber(II)-phenyl-essigsäure-äthylester (XVIIa,  $Y = H$ ) eingeht.

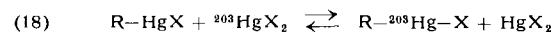
Den Einfluß des Restes R der  $\alpha$ -Bromquecksilber(II)-phenylessigsäure-ester (XVIIa,  $Y = H$ ) auf die Symmetrisierungs-Geschwindigkeit zeigt Tabelle 3. Danach über-

R	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> (L-Menthyl)
k <sub>2</sub> [ml]/[Mol·sec]	181	110	26	sehr klein	10	7

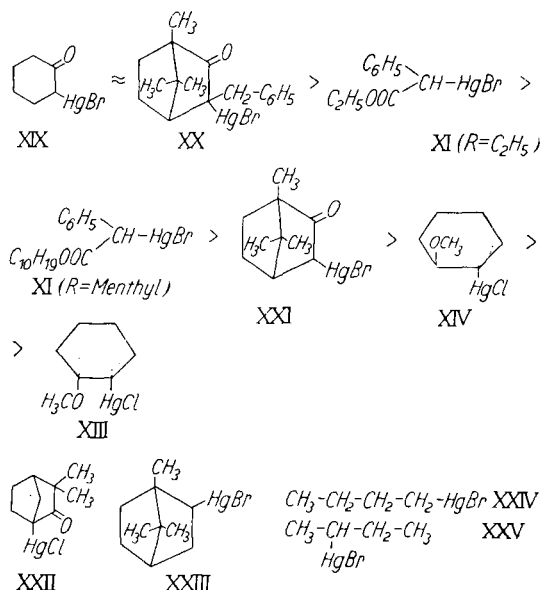
Tabelle 3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  der Reaktion Gl. (15) vom Rest R der Verbindung XVII (Y = H). Lösungsmittel CHCl<sub>3</sub>, T = 18 °C

steigt die Reaktionsgeschwindigkeit des Methylesters die des Menthylesters um mehr als das Fünfundzwanzigfache. Zum Unterschied von den Substituenten Y ist hier die Einflußnahme anscheinend durch die Summe der polaren und sterischen Faktoren bedingt.

Den Einfluß der Struktur Faktoren auf die Geschwindigkeit des Isotopen-Austausches der quecksilberorganischen Salze mit Quecksilberhalogenid (Gl. (18)) untersuchten wir



an den Verbindungen XI, XIII, XIV, XIX bis XXV<sup>58, 59)</sup>.  $\alpha$ -mercurierte Carboxy-, Oxo- und Alkoxy-Verbindungen



<sup>57a)</sup> Mit J. P. Belezkaja.

<sup>58)</sup> O. A. Reutow, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1958, 684.

<sup>59)</sup> O. A. Reutow, T. A. Smolina, Jan-Tsei U u. J. N. Bubnow, Wissenschaftl. Ber. Hochschule Moskau, Chemie u. chem. Technol. 1958, Nr. 2, 324.

reagieren in geeigneten Lösungsmitteln schon unter milden Bedingungen mit Quecksilberhalogenid (eine Ausnahme bildet das 1-Chlorquecksilber(II)-camphenylon, XXII). Die Geschwindigkeit des Isotopen-Austausches vermindert sich in der angegebenen Reihenfolge (s. Formelschema). Die Verbindungen XXII bis XXV tauschen unter milden Bedingungen nicht aus.

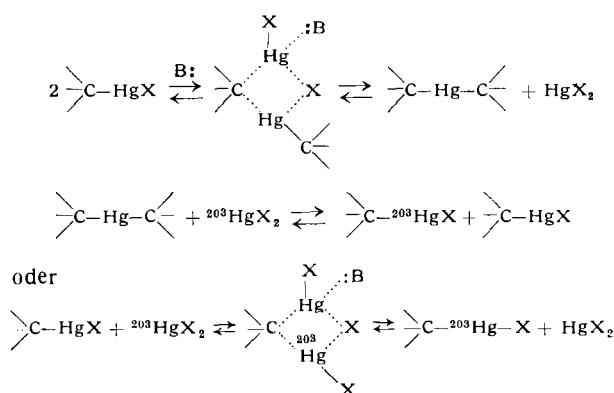
R—HgX und  ${}^{203}HgX_2$  wurden in äquimolekularem Verhältnis angewandt. Im Falle der Verbindungen XIX und XX (Konzentration 0,015 Mol/l) stellte sich das Gleichgewicht in Benzol bei 23 °C nach weniger als 15 h, in Aceton bei 50 °C nach weniger als 2 h ein. XI (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bzw. Menthyl) (0,015 Mol/l) reagieren bei 23 °C in Benzol und bei 50 °C in absol. Aceton nicht; in 70-proz. wäßrigem Aceton bei 70 °C beträgt die Halbaustauschzeit weniger als 1 h ( $c = 0,05$  Mol/l). XXI reagiert im Dioxan in der Kälte sowie in Aceton bei 50 °C nicht. In Dioxan bei 50 °C ( $c = 0,02$  Mol/l) erreicht der Austausch während 12 bzw. 36 h 38 % bzw. 52 %. XIII und XIV tauschen mit merklicher Geschwindigkeit nur oberhalb 100 °C aus. In Dioxan bei 120 °C erreicht der Austausch bei XIV ( $c = 0,1$  Mol/l) während 9,5 h 66 %, bei 130 °C während 3 h 68 %. XIII tauscht in Dioxan bei 120 °C ( $c = 0,1$  Mol/l) während 9,5 h 3 %, bei 130 °C während 10 h 63 % aus.

Die beobachtete Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von der Struktur der quecksilberorganischen Salze ist offenbar durch die Gesamtheit der polaren und sterischen Faktoren bedingt.

Auch das Lösungsmittel beeinflusst wesentlich die Reaktionsgeschwindigkeiten. So verläuft z. B. der Isotopenaustausch des  $\alpha$ -Bromquecksilber-phenylessigsäure-äthylesters mit Quecksilberbromid in trockenem Benzol bei 23 °C nicht, während er bei 50 °C innerhalb 6 h 17 % und bei 75 °C innerhalb 9 h 52 % erreicht. Beim Übergang zu einem polaren Lösungsmittel (70-proz. wäßriges Dioxan) wächst die Geschwindigkeit beträchtlich an, bei 70 °C erreicht der Austausch während 1,5 h 89 %.

Die Reaktion wird von Basen, z. B. von Pyridin und Aminen, beschleunigt. So reagiert beispielsweise der L-Menthylester der  $\alpha$ -Bromquecksilber-phenylessigsäure in absolutem Aceton mit Quecksilberbromid bei 50 °C im Laufe von 6 h nicht. Bei Zugabe von 5 % Pyridin vollzieht sich der Austausch innerhalb 3 h zu 35 %, bei Zusatz von 10 % Pyridin innerhalb 4,5 h zu 92 %.

Man kann annehmen, daß der Einfluß der Basen mit der Solvation des Quecksilber-Atoms verknüpft ist; dadurch wird die Bindung Kohlenstoff-Quecksilber geschwächt und ihre Spaltung erleichtert:



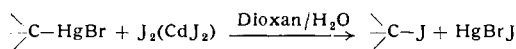
Bemerkenswert ist, daß der Isotopen-Austausch im Falle der  $\alpha$ -mercurierten Oxo-Verbindungen nicht nur durch Basen, sondern auch durch Säuren beschleunigt wird. So reagiert z. B. der  $\alpha$ -Bromquecksilber-phenylessigsäure-äthylester mit Quecksilberbromid in absolutem Aceton bei 50 °C während 6 h nicht. In Anwesenheit von Spuren Essigsäure stellt sich das Isotopen-Gleichgewicht innerhalb 2 h ein. Die katalysierende Wirkung von Säuren ist anscheinend durch die Einwirkung des Säure-Protons

auf den Sauerstoff der Carbonyl-Gruppe (zum Beispiel durch Bildung einer Wasserstoff-Brückenbindung) bedingt:



W. D. Nefedow und Mitarbb.<sup>60)</sup> bestimmten die Aktivierungsenergie des Isotopenaustausches zwischen Äthylquecksilberbromid und Quecksilberbromid in Alkohol zu 11,5 kcal; bei n-Propylquecksilberbromid beträgt sie 20 kcal<sup>61)</sup>. Unsere Bestimmung der Aktivierungsenergie des Isotopenaustausches zwischen  $\alpha$ -Bromquecksilber-phenylelessigsäure-äthylester und Quecksilberbromid in Dioxan ergab den Wert 24 kcal, zwischen Benzyl-quecksilberbromid und Quecksilberbromid in Pyridin -19 kcal, zwischen  $\alpha$ -Bromquecksilber-phenylelessigsäure-äthylester und Phenyl-quecksilberbromid in Chinolin -12 kcal.

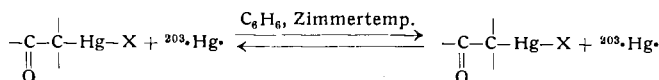
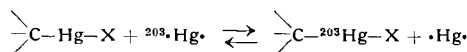
An dieser Stelle sei auch die elektrophile Substitution eines Quecksilber-Atoms durch ein Jod-Atom erwähnt<sup>61a)</sup>:



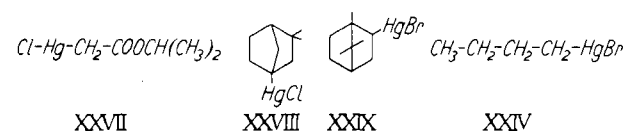
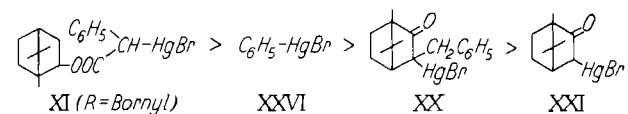
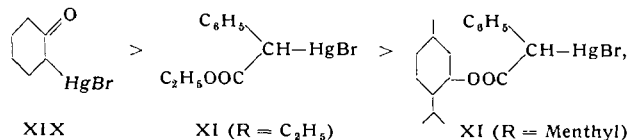
Die Reaktion wurde mit Jod in Cadmiumjodid-Lösung (wäßriges Dioxan als Lösungsmittel) vorgenommen. Im Falle des  $\alpha$ -Bromquecksilber-phenylelessigsäure-äthylesters verläuft die Reaktion momentan. Mit Benzylquecksilberbromid verläuft die Reaktion langsamer; sie ist von erster Ordnung bezüglich beider Komponenten.

#### Homolytische Substitution am gesättigten Kohlenstoff-Atom

Als Reaktion der homolytischen Substitution am gesättigten Kohlenstoff-Atom untersuchten wir<sup>58, 62)</sup> die Reaktion des Isotopenaustausches der quecksilber-organischen Salze mit <sup>203</sup>Hg-markiertem metallischem Quecksilber.



Wir fanden, daß mit Quecksilber unter milden Bedingungen (in Benzol oder Aceton in der Kälte) nur solche quecksilberorganischen Verbindungen reagieren, in deren Molekülen die Bindung Kohlenstoff-Metall durch elektro-negative Gruppen, z. B. die Carbonyl-Gruppe, aktiviert ist. Die Reaktionsfähigkeit nimmt in der nachstehenden Reihenfolge ab.



Bei  $\alpha$ -Bromquecksilber-cyclohexanon (XIX) in absolutem Benzol stellt sich das Gleichgewicht bei 23 °C innerhalb 2 h ein, bei 3-Bromquecksilber-3-benzyl-campher erreicht der Austausch unter den gleichen Bedingungen während 15 h lediglich 39 %. Die Verbindungen XXIV und XXVII bis XXIX reagierten unter den gewählten Bedingungen nicht mit Quecksilber.

<sup>60)</sup> W. D. Nefedow u. E. N. Sinotowa: Sammelbuch für Radiochemie, Universitäts-Verlag, Leningrad 1955, S. 113.

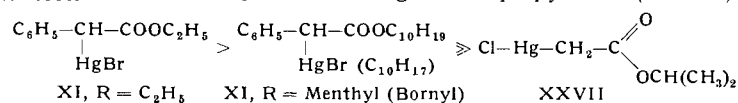
<sup>61)</sup> E. N. Sinotowa, Z. anorg. Chem. (russ.) 2, 1205 [1957].

<sup>61a)</sup> Mit I. P. Belezkaja.

<sup>62)</sup> O. A. Reutow u. Jan-Tsei U, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 117, 1003 [1957].

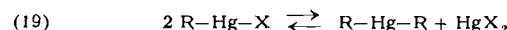
Die Versuche wurden unter energischem Rühren bei einer Konzentration an quecksilberorganischem Salz von 0,015 Mol/l vorgenommen; im Falle der Verbindungen XIX und XI wurde der 66-fache, bei den übrigen Versuchen der 132-fache grammäquivalente Überschuß an Quecksilber gewählt. Die Verbindungen XI, XIX bis XXI, XXVI und XXVII wurden bei 23 °C, XXVIII bei 100 °C, XXIV und XXIX bei 80 °C umgesetzt. Als Lösungsmittel diente Aceton bei XXVI, Dioxan bei XXI, Xylol bei XXVIII und Benzol bei den übrigen. Der Austausch betrug nach verschiedenen Zeiten: XIX: 1 h - 81 %, 2 h - 98 %; XI (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>): 0,5 h - 16 %, 1 h - 51 %, 2 h - 83 %, 3 h - 91 %, 4 h - 98 %; XI (R = Menthyl): 0,5 h - 2 %, 1 h - 8 %, 2 h - 45 %, 3 h - 66 %; 4 h - 76 %; 6,5 h - 84 %; 10 h - 93 %; XI (R = Bornyl): 3,5 h - 74 %; 6 h - 82 %; XXVI: 14 h - 51 %; XX: 15 h - 39 %; XXI: 20 h - 17 %.

Die Reaktionsfähigkeit der untersuchten quecksilberorganischen Salze wird offenbar nicht nur von der Elektronen-Anordnung der Reste am Kohlenstoff-Atom, sondern in einer Reihe von Fällen auch von den sterischen Faktoren bestimmt. Wohl deshalb reagieren der L-Menthyl- und L-Bornylester der  $\alpha$ -Bromquecksilber-phenylelessigsäure langsamer als der Äthylester. Andererseits ist bei der Gegenüberstellung der Reaktionsfähigkeit der Ester der  $\alpha$ -Bromquecksilber-phenylelessigsäure (XI) und des  $\alpha$ -Chlorquecksilber-essigsäure-isopropylesters (XXVII)

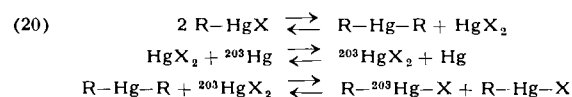


zu ersehen, daß die aktivierende Wirkung des Phenyl-Restes gegenüber der von ihm verursachten sterischen Hinderung vorherrscht.

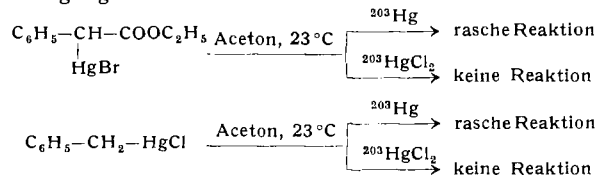
Da für einige Symmetrisierungsreaktionen quecksilberorganischer Salze festgestellt wurde<sup>55, 63)</sup>, daß das symmetrisierende Agens (Kaliumjodid, Ammoniak) nicht das quecksilber-organische Salz angreift, sondern das Quecksilberhalogenid bindet, welches sich durch die umkehrbare Reaktion (19) bildet, untersuchten wir, ob ein ähnliches



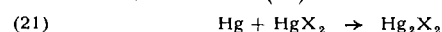
Gleichgewicht in unserem Falle die maßgebende Rolle spielt. In der Tat kann man den für den Isotopenaustausch folgenden Mechanismus annehmen:



Diesem Schema widersprechen aber zwei experimentelle Tatsachen. Einmal reagieren verschiedene quecksilberorganische Salze mit metallischem Quecksilber unter milderen Bedingungen als mit Quecksilberhalogenid. So reagieren zum Beispiel  $\alpha$ -Bromquecksilber-phenylelessigsäure-äthylester und Benzyl-quecksilberchlorid in organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte leicht mit Quecksilber; mit Quecksilberhalogenid reagieren sie unter denselben Bedingungen nicht.

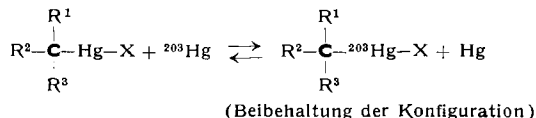


Zum andern ist in keinem von uns untersuchten Fall die Bildung auch nur von Spuren des Quecksilber-monohalogenids nachgewiesen worden. Wenn aber die Reaktion über das Gleichgewicht (20) gehen würde, so könnte eine gewisse Menge von Quecksilber-monohalogenid (neben den symmetrischen quecksilberorganischen Verbindungen) durch die Reaktion Gl. (21) entstehen:

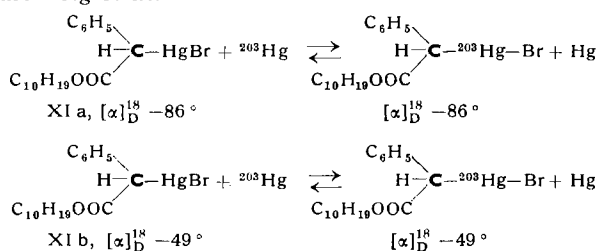


<sup>63)</sup> F. C. Whitmore u. R. I. Sobatzki, J. Amer. chem. Soc. 55, 1128 [1933].



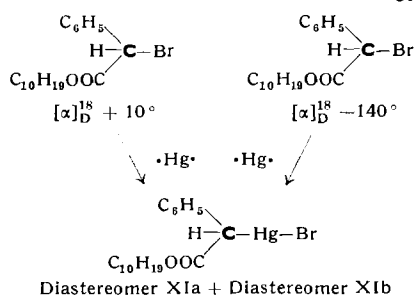
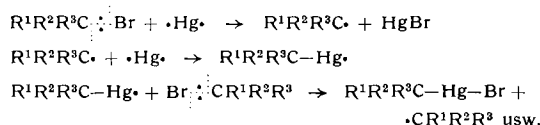


Das wurde von uns am Beispiel der beiden Diastereomeren des L-Menthylesters der  $\alpha$ -Bromquecksilber-phenylessigsäure festgestellt.

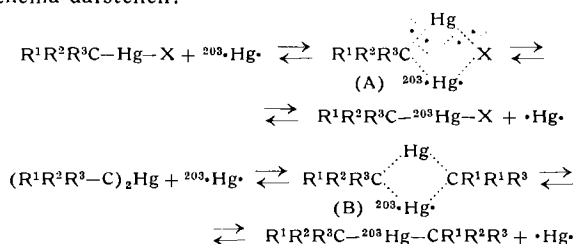


Die Drehungswinkel der Diastereomeren vor und nach der Einstellung des Isotopengleichgewichtes bleiben unverändert.

Wenn im Ablaufe des Isotopenaustausches freie Radikale  $C_{10}H_9OOC(C_6H_5)HC\cdot$  entstehen würden, so würde das stereochemische Ergebnis der Reaktion die Racemisierung sein. So liefern z. B. die beiden Diastereomeren des 1-Menthylesters der  $\alpha$ -Bromphenylethylsäure bei der Reaktion mit metallischem Quecksilber bei Zimmertemperatur ein Gemisch von quecksilberorganischen Diastereomeren<sup>47)</sup>.



Somit verläuft der Isotopenaustausch zwar nach einem homolytischen Mechanismus, nicht aber über freie Radikale. Er läßt sich wahrscheinlich durch das folgende Schema darstellen:

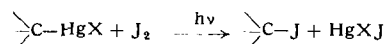


Die symmetrischen quecksilberorganischen Verbindungen reagieren mit metallischem Quecksilber wesentlich langsamer als die entsprechenden quecksilberorganischen

Salze<sup>64)</sup>. Die Ursache dieses Umstandes scheint zum Teil in den sterischen Hindernissen zu liegen. Der Übergangszustand (B) wird anscheinend unter größeren sterischen Hindernissen als der Übergangszustand (A) erreicht.

Für  $\alpha$ -Bromquecksilber-phenylessigsäure-äthylester beträgt die Halbaustauschzeit in Benzol bei 23 °C 1 h. Die entsprechende symmetrische Verbindung tauscht bei 60 °C in Chloroform in 10 h zu 40 % aus. Für den *l*-Menthylester der  $\alpha$  = Bromquecksilber-phenylessigsäure beträgt die Halbaustauschzeit in Benzol bei 23 °C 2 h; die entsprechende symmetrische Verbindung tauscht bei 23 °C in Chloroform in 50 h zu 10 % aus.

Die radikalisch verlaufende photochemische Reaktion quecksilberorganischer Salze mit Jod wurde am Beispiel des  $\alpha$ -Bromquecksilber-phenylessigsäure-äthylesters und des Benzyl-quecksilberbromids untersucht.



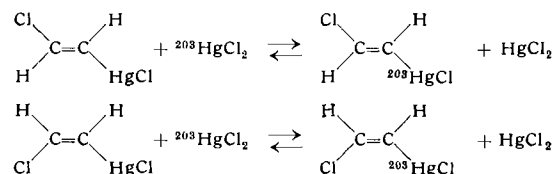
Die letztere Verbindung reagiert, im Unterschied zur  $S_E$ -Reaktion, momentan.  $\alpha$ -Bromquecksilber-phenylessigsäure-äthylester reagiert bezüglich des Jods nach erster und bezüglich der quecksilberorganischen Verbindung nach nullter Ordnung.

### Substitution am Olefin-Kohlenstoff-Atom

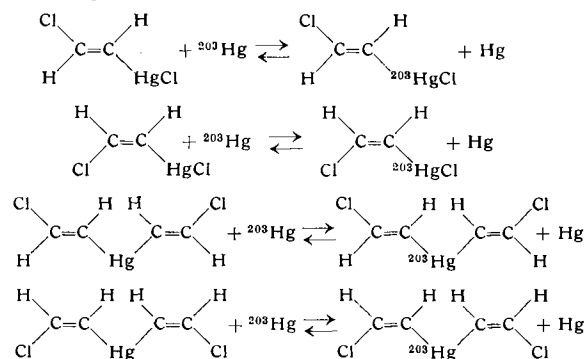
Die Stereochemie der elektrophilen und homolytischen Substitutionsreaktionen am Olefin-Kohlenstoff-Atom untersuchten wir an  $\beta$ -chlorvinyl-quecksilberorganischen Verbindungen<sup>65)</sup>.

Als Beispiel für elektrophile Reaktionen untersuchten wir die Reaktion von trans- und cis- $\beta$ -Chlorvinyl-quecksilberchloriden mit  $^{203}\text{Hg}$ -markiertem Quecksilberchlorid.

Die Reaktionen wurden in Aceton-Lösung in der Kälte ausgeführt. In beiden Fällen stellte sich das Isotopengleichgewicht rasch (in weniger als 5 min) unter strenger Beibehaltung der stereochemischen Ausgangskonfiguration der Chlorvinyl-Gruppe ein:



Als Beispiele für homolytische Reaktionen untersuchten wir den Isotopenaustausch zwischen  $^{203}\text{Hg}$ -markiertem metallischem Quecksilber und trans- bzw. cis- $\beta$ -Chlorvinylquecksilberchloriden sowie bis-trans- bzw. bis-cis- $\beta$ -Chlorvinylquecksilber. Alle vier quecksilber-organischen Verbindungen reagieren in Aceton in der Kälte leicht mit feinverteiltem Quecksilber. Das Isotopengleichgewicht stellt sich während einiger Stunden ein. Sämtliche Reaktionen verlaufen unter strenger Beibehaltung der stereochemischen Konfiguration:



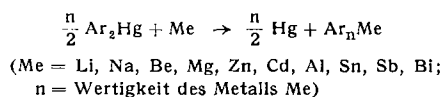
<sup>64)</sup> O. A. Reutow, G. M. Ostaptschuk, Jan-Tsei U, T. A. Smolina u. P. Knoll: Isotope und Strahlungen in der Chemie, Akad. Wiss. UdSSR, Moskau 1958, S. 32.

<sup>65)</sup> A. N. Nesmejanow, O. A. Reutow u. P. Knoll, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 178, 99 [1958].

Unsere Resultate sind eine unmittelbare Bestätigung für die Regel von *Nesmejanow* und *Borissow*<sup>66)</sup>, der zufolge die elektrophilen und homolytischen Substitutionsreaktionen am Olefin-Kohlenstoff-Atom unter Beibehaltung der stereochemischen Konfiguration ablaufen.

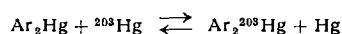
#### Homolytische Substitution am aromatischen Kohlenstoff-Atom

Gut bekannt ist die Synthese aromatischer metallorganischer Verbindungen aus symmetrischen quecksilberorganischen Verbindungen und Metallen:

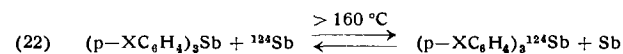
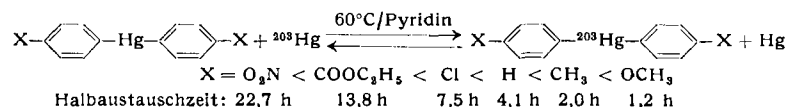


Bei reaktionsfähigeren Metallen verläuft die Reaktion bei Zimmertemperatur, im Falle der Schwermetalle ist Erhitzen auf 120 bis 130 °C erforderlich. Der Mechanismus der Reaktion ist bisher nicht untersucht worden.

Der einfachste denkbare Fall dieser Reaktion ist der Isotopenaustausch der quecksilberorganischen Verbindungen mit metallischem Quecksilber:



Wir fanden, daß diese Reaktion unter überraschend milden Bedingungen verläuft<sup>67)</sup>. Die Geschwindigkeit der

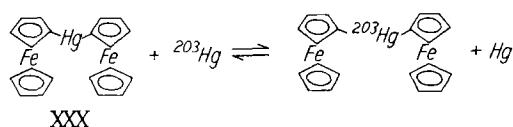


Reaktion hängt wesentlich vom Charakter des Substituenten X ab.

Die Versuche wurden in Pyridin bei 60 ± 0,1 °C und einer Konzentration an quecksilberorganischer Verbindung von 0,028 Mol/l mit 50-fachem grammäquivalentem Überschuß an Quecksilber unter energischem Rühren ausgeführt. Die Gesamtmenge des in Form von Proben entnommenen Stoffes bleibt unter 10 % des in die Reaktion gebrachten Stoffes. Hier wie im Falle anderer heterogener Reaktionen beträgt die durchschnittliche Abweichung ± 10 %.

Aus den angegebenen Zahlen ist zu ersehen, daß elektronen-anziehende Substituenten den Isotopenaustausch erschweren, während elektronen-abgebende Substituenten ihn erleichtern. Dianisyl-quecksilber beispielsweise reagiert mit metallischem Quecksilber in kaltem Benzol recht rasch. Das Gleichgewicht stellt sich während einiger Stunden ein. Bemerkenswert ist, daß die entsprechenden Reaktionen der antimon-organischen Verbindungen (Gl. (22)) mit elementarem radioaktivem Antimon mit merklicher Geschwindigkeit nur bei Temperaturen oberhalb 160 °C verlaufen<sup>68)</sup>.

Di-ferrocenyl-quecksilber (XXX) reagiert mit der gleichen Geschwindigkeit wie Ditolyl-quecksilber. Hier zeigt sich die gegenüber Benzol erhöhte Neigung des Ferrocens zu aromatischen Substitutionsreaktionen.

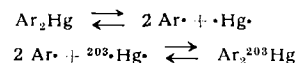


<sup>66)</sup> A. N. Nesmejanow u. A. E. Borissow, Ber. Akad. Wiss. 60, 67 [1948]. A. N. Nesmejanow, in: Hauptjahresversammlung 1954 (Tagungsberichte Chem. Ges. DDR), Akademie-Verlag, Berlin 1955, S. 34.

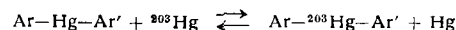
<sup>67)</sup> O. A. Reutow u. G. M. Ostantschuk, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 117, 826 [1957].

<sup>68)</sup> O. A. Reutow, O. A. Ptizina, T. P. Karpow u. T. A. Smolina, Wissenschaftl. Ber. Hochschule Moskau, Chemie u. chem. Technol. 1958, Nr. 1, 115.

Die einfachste Annahme ist die, daß der Isotopenaustausch über einen Mechanismus mit freien Radikalen abläuft:

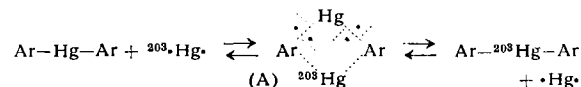


Jedoch ist diese Annahme falsch. Erstens verläuft die Reaktion unter sehr milden Bedingungen, unter welchen aus den quecksilberorganischen Verbindungen keine freien Radikale entstehen. Zweitens sprechen gegen diesen Mechanismus die Ergebnisse des Isotopenaustausches asymmetrischer Diarylquecksilber-Verbindungen:



Wenn die Reaktion über das Stadium freier Radikale Ar und Ar' verlaufen würde, so sollten nach der Einstellung des Isotopengleichgewichtes im Reaktionsgemisch neben Ar-Hg-Ar' auch die Verbindungen Ar<sub>2</sub>Hg sowie Ar'<sub>2</sub>Hg vorliegen. Tatsächlich enthält das Reaktionsgemisch aber nach Einstellung des Isotopengleichgewichtes nur die asymmetrische Ausgangsverbindung, wie wir dies am Beispiel des Phenyl-p-nitrophenyl-quecksilbers und Phenyl-2,4,6-trinitrophenyl-quecksilbers zeigen konnten.

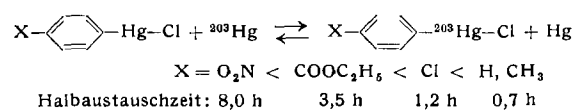
Somit stellt also der betrachtete homolytische Isotopenaustausch keine Reaktion mit freien Radikalen dar. Er vollzieht sich vielmehr unmittelbar zwischen den Molekülen des Diaryl-quecksilbers und Quecksilber-Atomen, wahrscheinlich über den Übergangszustand (A).



Die Aryl-Reste gehen von einem Atom auf das andere nicht einzeln, sondern gleichzeitig über.

Der Einfluß der Substituenten X auf die Geschwindigkeit des Isotopenaustausches zeigt, daß die Zunahme der Elektronendichte an dem zu substituierenden Kohlenstoff-Atom die Bildung des Übergangszustandes (A) erleichtert.

Ähnlich wie die Diarylquecksilber-Verbindungen tauschen Arylquecksilberchloride ohne weiteres mit radioaktivem Quecksilber aus<sup>69)</sup>:



Elektronen-anziehende Substituenten X verlangsamen, wie auch im Falle der Diarylquecksilber-Verbindungen, den Isotopenaustausch, während elektronen-abgebende Substituenten ihn beschleunigen.

Eine Gegenüberstellung der Reaktionsfähigkeit des Phenyl-quecksilberchlorids, -bromids und -acetats ergibt, daß mit abnehmender Basizität des Anions die Reaktion verlangsamt wird: am langsamsten reagiert das Phenylquecksilberchlorid.

Die Aryl-quecksilberchloride reagieren mit metallischem Quecksilber rascher als die entsprechenden Diarylquecksilber-Verbindungen. Ein Reaktionsverlauf über freie Radikale ist hier noch weniger wahrscheinlich, weil die Arylquecksilberchloride selbst bei der Bestrahlung ihrer Lösungen mit ultravioletttem Licht nicht in freie Radikale zerfallen. Der Mechanismus der Reaktion ist vielmehr der gleiche wie der des Isotopen-Austausches der Diarylquecksilber-Verbindungen mit Quecksilber.

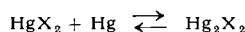
<sup>69)</sup> O. A. Reutow u. G. M. Ostantschuk, J. allg. Chem. (russ.) 29, 1614 [1959].

In Übereinstimmung mit der gegenüber Benzol erhöhten Reaktionsfähigkeit des Thiophens reagiert  $\alpha$ -Thienyl-quecksilberchlorid mit Quecksilber rascher als sämtliche Arylquecksilber-Salze.

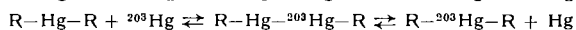
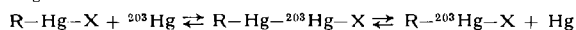


In Aceton stellt sich bei 23 °C ( $c = 0,025$  Mol/l, 40-facher Überschuß an Hg) das Isotopengleichgewicht in weniger als 3 h ein.

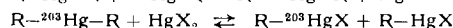
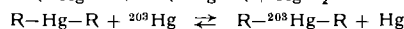
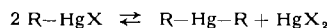
Neben dem angeführten Mechanismus, demzufolge sich der Austritt des alten und der Eintritt des neuen Quecksilber-Atoms synchron vollzieht, könnte auch ein Mechanismus vorgeschlagen werden, der zu der Reaktion



analog wäre:



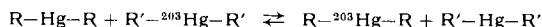
Diesen Mechanismus halten wir jedoch für weniger wahrscheinlich. Schließlich kann der Mechanismus



ausgeschlossen werden, da die Verbindungen  $\text{R}_2\text{Hg}$  mit Hg wesentlich langsamer als die Verbindungen  $\text{R-Hg-X}$  reagieren.

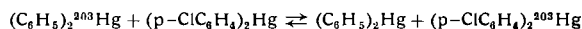
### Isotopen-Austausch zwischen symmetrischen Organo-quecksilber-Verbindungen

Kürzlich fanden wir<sup>70)</sup>, daß ein Isotopenaustausch auch zwischen symmetrischen quecksilberorganischen Verbindungen stattfindet:

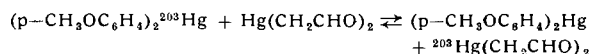
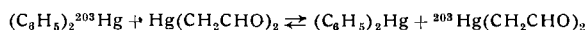


<sup>70)</sup> O. A. Reutow, T. A. Smolina u. Hun-Ven Chu, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1959, 559.

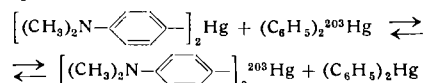
Diphenyl-quecksilber (0,03 Mol/l) reagiert in Pyridin bei 60 °C mit Di-p-chlorphenyl-quecksilber mit einer Halbaustauschzeit von etwa 3 h.



Das Di-p-chlorphenyl-quecksilber reagiert in der Kälte mit Quecksilber-bis-acetaldehyd nicht, während sich das Isotopengleichgewicht zwischen Diphenyl-quecksilber bzw. Di-p-anisyl-quecksilbers und Quecksilber-bis-acetaldehyd in der Kälte sofort einstellt:



Ebenfalls sehr rasch reagiert in kaltem Toluol in der Dunkelheit das Di-(p-dimethyl-aminophenyl)-quecksilber mit Diphenyl-quecksilber:



Alle diese Reaktionen stellen offenbar keine Reaktionen mit freien Radikalen dar.

Aus den angeführten Resultaten folgt, daß in Lösungen der symmetrischen quecksilber-organischen Verbindungen, zum Beispiel des Diphenyl-quecksilbers, die Metall-Atome selbst in der Kälte dauernd von einem Molekül zum anderen übergehen. Ein derartiger ununterbrochen verlaufender Übergang eines kovalent gebundenen Schwermetall-Atoms, der unter äußerst milden Bedingungen zustandekommt, stellt eine neue Erscheinung in der Chemie der metallorganischen Verbindungen dar.

Eingegangen am 1. September 1959 [A 3]

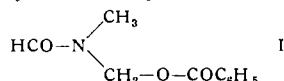
## Zuschriften

### Thermische Zersetzung von Di-tert.-butylperoxyd in Dimethylformamid

Von Dr. K. SCHWETLICK

Institut für Organische Chemie der T.H. Dresden

Bamford und White<sup>1)</sup> erhielten bei der thermischen Zersetzung von Dibenzoylperoxyd in Dimethylformamid die Verbindung I:



Die thermische Zersetzung von Di-tert.-butylperoxyd in Dimethylformamid liefert außer tert.-Butanol ein Gemisch von N,N'-Di-formyl-N,N'-dimethyl-äthylendiamin, N-Formyl-sarkosin-dimethylamid neben wenig Oxalsäure-bis-dimethylamid. Die Gesamt-Ausbeute dieser drei Produkte hängt vom Mengenverhältnis der Reaktionspartner ab. Lösungen mit 1, 5 bzw. 10 Mol-% Peroxyd ergeben Ausbeuten von 91 %, 63 % bzw. 44 %.

44 g (0,3 Mol) Di-tert.-butylperoxyd und 733 g (10 Mol) Dimethylformamid werden 8 h unter Rückfluß erhitzt. Tert.-Butanol und überschüssiges Dimethylformamid destilliert man im Vakuum ab, der Rückstand wird bei ca. 0,5 Torr in einem Metallbad destilliert. Das zwischen ca. 50 und 180 °C übergehende Produkt wird mit einer Drehbandkolonne von 1 m Länge bei 10 Torr rektifiziert und liefert folgende Fraktionen:

1. Fraktion,  $\text{Kp}_{10} = 140\text{--}165$  °C, 2,0 g = 4,6 % (bez. auf Di-tert.-butylperoxyd). Die Fraktion kristallisiert z. T., Fp nach dem Umkristallisieren aus Essigester 77–79 °C: Oxalsäure-bis-dimethylamid<sup>2)</sup>. Die Substanz ist nach Schmelzpunkt und IR-Spektrum identisch mit einer aus Oxalsäure-dimethylester und Dimethylamin dargestellten Probe.

2. Fraktion,  $\text{Kp}_{10} = 180$  °C, Fp = 44–54 °C, 9,3 g = 21,5 %; N-Formyl-sarkosin-dimethylamid. Die Fraktion liefert bei der Verseifung Sarkosin, Ameisensäure und Dimethylamin.

3. Fraktion,  $\text{Kp}_{10} = 188$  °C, Fp = 79–83 °C, 22,5 g = 52 %; N,N'-Di-formyl-N,N'-dimethyl-äthylendiamin. Nach dem Umkristallisieren aus Essigester Fp = 84 °C<sup>3)</sup>. Nach Schmelzpunkt und IR-Spektrum identisch mit einer aus N,N'-Dimethyl-äthylendiamin durch Formylierung mit 98-proz. Ameisensäure dargestell-

ten Probe. Liefert bei der Verseifung Ameisensäure und N,N'-Dimethyl-äthylendiamin. Eingegangen am 27. Januar 1960 [Z 877]

<sup>1)</sup> C. H. Bamford u. E. F. T. White, J. chem. Soc. [London] 1959, 1860. — <sup>2)</sup> A. P. N. Franchimont u. H. A. Rouffae, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 13, 334 [1894]: Fp = 80 °C. — <sup>3)</sup> P. L. de Benneville et al., J. org. Chemistry 21, 772 [1956]: Fp = 81–82 °C.

### Derivate des Silylphosphins

Von Prof. Dr. G. FRITZ und G. POPPENBURG

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster/Westf.

Unser Bemühen, nach Darstellung und Untersuchung des  $\text{SiH}_3\text{-PH}_2$  aus  $\text{SiH}_4$  und  $\text{PH}_3$ <sup>1)</sup> zu substituierten Abkömmlingen des Silylphosphins zu kommen, führte zu Umsetzungen von Dialkyl-phosphinlithium mit Methyl-chlorsilanen und  $\text{SiCl}_4$ . So gibt in ätherischer Lösung  $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (I) mit  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$  die Verbindung  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ( $\text{Kp}_{20} 71\text{--}72$  °C), und aus I mit  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  entstehen bei Umsetzung molarer Mengen die Verbindungen  $(\text{CH}_3)_2\text{ClSi-P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ( $\text{Kp}_5 53\text{--}54$  °C) und  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  ( $\text{Kp}_1 60\text{--}65$  °C). Aus der Umsetzung von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$  ließen sich bisher  $(\text{CH}_3)_3\text{P-SiCl}_3$  ( $\text{Kp}_{25}$  um 50 °C) und  $[(\text{CH}_3)_2\text{P}]_2\text{SiCl}_2$  ( $\text{Kp}_5$  um 47 °C) isolieren. Daneben bildet sich noch eine höhere Verbindung, wahrscheinlich  $[(\text{CH}_3)_2\text{P}]_3\text{SiCl}$  ( $\text{Kp}$  bei 120 °C im Ölpumpenvakuum). Alle isolierten Substanzen sind bei Zimmertemperatur flüssig und extrem empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit. I raucht an der Luft, ist aber nicht selbstentzündlich. Alle übrigen entzünden sich spontan. Die Darstellung gelingt durch Zutropfen der Silicium-Verbindung zu einer Lösung von  $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  in Diäthyläther, bzw. durch langsames Zugeben des festen  $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$  zur ätherischen Lösung von  $\text{SiCl}_4$  bei Zimmertemperatur. Bei anschließendem Sieden unter Rückfluß (1 bis 1,5 h) scheidet sich das  $\text{LiCl}$  vollständig ab. Das Dialkyl-phosphin-lithium wird vollständig umgesetzt.

Doz. Dr. Issleib, Jena, danken wir für die Darstellungsvorschrift des Dialkylphosphin-lithiums.

Eingegangen am 11. Februar 1960 [Z 878]

<sup>1)</sup> G. Fritz, Z. Naturforsch. 8b, 776 [1953]; Z. anorg. allg. Chem. 280, 332 [1955]; G. Fritz u. H. Berkenhoff, Z. anorg. allg. Chem. 289, 250 [1957].