

Die Tatsache, daß die gelbe Verbindung (IV) sich unmittelbar nach der Behandlung des Bleisalzes mit Jod aus der Chloroform-Lösung ausscheidet, läßt erkennen, daß die frühere Annahme, sie bilde sich aus dem primären Produkt der Reaktion erst unter dem Einfluß des Eisessigs, nicht richtig sein kann. Ihre Umsetzung mit *o*-Phenylendiamin wurde nochmals eingehend untersucht und die früheren analytischen Daten über das Reaktionsprodukt nachgeprüft und vermehrt<sup>12)</sup>. Es besteht kein Zweifel, daß das *lin.* Naphthophenazin VI vorliegt. Die Ausbeute daran betrug bei einzelnen Versuchen nahezu 50%. Darüber hinaus ist sie niemals gestiegen, meist blieb sie erheblich darunter (30—35%). Es ist interessant, daß die Verbindung IV, ähnlich wie mit *o*-Phenylendiamin, auch mit Phenyl-hydrazin unter Spaltung in zwei Teile reagiert, wobei der eine in Form eines roten, prächtig krystallisierenden Monohydrazons  $C_{11}H_7OClBr : N_2 \cdot C_6H_5$  erhalten wird<sup>13)</sup>.

## 292. A. E. Shurow und G. A. Rasuwajew: Übergang des Phenylradikals aus einem metallorganischen Derivat auf ein anderes Metall.

[Aus d. Chem. Institut d. Akademie d. Wissenschaften d. U.d.S.S.R.]

(Eingegangen am 16. Juli 1932.)

Durch die Arbeiten von Paneth<sup>1)</sup> wurde die Bildung freier Radikale beim thermischen Zerfall aliphatischer metallorganischer Verbindungen bewiesen. Man kann auch bei den Aryl-Derivaten die analoge Dissoziation voraussetzen; so weisen einige Reaktionen des Diphenylquecksilbers<sup>2)</sup> auf die Möglichkeit der Bildung des freien Phenyls hin. Charakteristisch für die freien Radikale ist die von Paneth in seinen Arbeiten angewandte Reaktion des Radikal-Übergangs von einem Metall auf ein anderes. Derartige Reaktionen sind für Phenyl-Metall-Derivate bekannt; so sind Übergänge des Phenyls aus Diphenylquecksilber auf Aluminium von Hilpert und Grüttner<sup>3)</sup>, desgleichen auf Magnesium, Wismut, Cadmium<sup>4)</sup> festgestellt worden; Krafft und Neumann<sup>5)</sup> beschrieben Übergänge des Phenyls vom Antimon auf Arsen, vom Arsen auf Phosphor. Bei der Besprechung dieser Reaktionen hält Gillman<sup>6)</sup> die Annahme, daß freie Phenylradikale gebildet werden, für zulässig.

Wenn dem so ist, so muß die Reaktion des Phenyl-Übergangs von Metall zu Metall allgemein sein und von der Affinitätsstärke jedes einzelnen Metalls zum Phenyl, sowie von der thermischen Beständigkeit der metallorganischen Verbindungen abhängen. Vor Erreichung der Zerfalls-Temperatur findet die Dissoziation des metallorganischen Derivates in Metall und Phenylradikal statt. Falls ein anderes Metall, dessen Affinität zum Phenyl stärker ist als beim ersteren, oder irgendeine mit dem Phenyl leicht reagierende Substanz zugegen ist, findet Zerfall der metallorganischen Verbindung und Metall-Ausscheidung statt. Diese Reaktion kann durch folgendes Schema dargestellt

<sup>12)</sup> Näheres Dissertat. Grube, Braunschweig 1923.

<sup>13)</sup> Näheres Dissertat. Schimmelschmidt, a. a. O.

<sup>1)</sup> B. **62**, 1335 [1929], **64**, 2702 [1931].

<sup>2)</sup> Rasuwajew u. Koton, B. **65**, 613 [1932].

<sup>3)</sup> B. **45**, 2828 [1912].

<sup>4)</sup> B. **46**, 1675 [1913].

<sup>5)</sup> B. **34**, 569 [1901].

<sup>6)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**, 184 [1931].

werden:  $C_6H_5 \cdot Me' \rightleftharpoons Me' + C_6H_5 + Me'' \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot Me''$ . Durch Anwendung einer solchen Reaktion kann man eine nach der Affinität zum Phenyl geordnete Metallreihe aufstellen. Auffällig ist die in der Abhandlung von Hilpert und Grüttner<sup>7)</sup> befindliche Angabe, daß das Phenyl aus Diphenylquecksilber auf Blei und Zinn nicht übergeht, trotzdem Tetraphenylzinn  $(C_6H_5)_4Sn$  sehr beständig ist. Als nun in der vorliegenden Arbeit solche Reaktionen untersucht wurden, um die oben erwähnte Metallreihe aufzustellen, erwies sich dann auch die Behauptung von Hilpert und Grüttner bezüglich des Zinns als irrtümlich:  $(C_6H_5)_4Sn$  entsteht in guter Ausbeute beim Erhitzen von Zinn mit den Phenylderivaten des Quecksilbers, Bleis, Wismuts oder Antimons. Aus einem noch nicht ersichtlichen Grunde ist es aber nicht gelungen,  $(C_6H_5)_4Pb$  zu erhalten.

Als Ergebnis unserer Untersuchung wurde folgende Metallreihe, geordnet nach steigender Affinität zum Phenyl, ermittelt:

Hg; Bi<sup>8)</sup>, [Pb]; Sb; As<sup>9)</sup>; Sn.

Jedes Metall dieser Reihe nimmt Phenylgruppen von den links von ihm stehenden Metallen auf (eine Ausnahme bildet das Blei). Das Reaktionsprodukt besteht stets aus den höchstphenylierten Derivaten der betreffenden Metalle. Vielleicht bilden sich erst metallreichere Verbindungen, die aber, da sie weniger beständig sind, bei der Reaktions-Temperatur in Metall und höherphenylierte Derivate zerfallen; z. B.  $2C_6H_5^- + Sn \rightarrow (C_6H_5)_2Sn$ ;  $2(C_6H_5)_2Sn \rightarrow Sn + (C_6H_5)_4Sn$ .

Die Reaktionen des Phenyl-Übergangs von einem Metall auf ein anderes finden bei wesentlich niedrigeren Temperaturen statt, als der Zerfall des Phenyl-Metall-Derivates. So z. B. zerfällt Diphenylquecksilber bei 300° zu 12 %; unter gleichen Bedingungen, aber in Gegenwart anderer Metalle (Antimon, Zinn) jedoch quantitativ bei 200°. Im allgemeinen wurde beobachtet, daß in Gegenwart eines feinzerteilten Metalls die Zersetzung der metallorganischen Verbindung bei wesentlich niedrigerer Temperatur stattfindet, sogar wenn das zweite Metall, wie in dem Falle Blei, an der oben bezeichneten Reaktion nicht teilnimmt.

### Beschreibung der Versuche.

Die Reaktion wurde in kleinen zugeschmolzenen Glasröhrchen ausgeführt, die zum Erhitzen bis auf 200° in einen Öl-Thermostaten, zum Erhitzen auf über 200° in einen Autoklaven eingesetzt wurden. Der Autoklav wurde in einem Luft-Thermostaten erhitzt. Die Temperatur wurde an den äußeren Autoklaven-Wänden gemessen. Zur Darstellung der feinzerteilten Metalle wurden ihre Salze mit Zink behandelt. Vorversuche ergaben, daß die Reaktion sowohl ohne Lösungsmittel als auch bei Anwendung von Xylol als Lösungsmittel stattfindet; das erstere Verfahren gab bessere Resultate, so daß alle späteren Versuche ohne Lösungsmittel ausgeführt wurden. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit Benzol behandelt, um die metallorganischen Verbindungen zu extrahieren. Analysiert wurden sowohl die in Benzol gelösten Derivate, als auch die Metall-Rückstände.

<sup>7)</sup> B. 46, 1678 [1913].

<sup>8)</sup> B. 46, 1675 [1913].

<sup>9)</sup> B. 34, 565 [1901].

Tabelle 1. Verdrängung des Wismuts aus  $(C_6H_5)_3Bi$  durch metallisches Blei.

Versuchs- Nummer	Einwaage in g		Temperatur	Dauer in Stdn.	Analyse der benzolischen Lös.				Analyse des Metall-Rückstandes			
	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Bi	Blei			Gef. Bi		Gef. Pb		Gef. Bi		Gef. Pb	
					in g	in % d. Th.	in g	in % d. Th.	in g	in % d. Th.	in g	in % d. Th.
1	0.5078	0.5000	200	24	0.1160	48	0	0	0.1123	46	0.4831	95
2	0.4973	0.5014	200	36	0.0945	40	0	0	0.1148	48	0.4763	94
3*)	0.5435	0.5024	250	36	0.0734	32	0	0	0.1443	56	0.4811	96

\*) Der Versuch wurde wiederholt; das Ergebnis war das gleiche. Das Produkt schmolz bei  $76^\circ$ , d. h. es war reines  $(C_6H_5)_3Bi$ . Das Wismut wurde als basisches Salz gefällt und gegläht, das Blei als Sulfat bestimmt.

Tabelle 2: Verdrängung des Wismuts aus  $(C_6H_5)_3Bi$  durch metallisches Zinn.

Versuchs- Nummer	Einwaage in g		Temperatur	Dauer in Stdn.	Analyse der benzolischen Lös.				Analyse des Metall-Rückstandes			
	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Bi	Zinn			Gef. Bi		Gef. Sn		Gef. Bi		Gef. Sn	
					in g	in % d. Th.	in g	in % d. Th.	in g	in % d. Th.	in g	in % d. Th.
1	0.5042	0.4581	300	24	0	0	0.0654	63	0.1271	93	0.3602	78
2*)	0.7341	0.5121	250	24	0	0	0.1002	68	0.1752	92	0.3751	72

\*) Der Versuch wurde wiederholt: das Ergebnis war das gleiche.

Nach Abdampfen des Benzols wurde der weiße, krystallinische Niederschlag umkrystallisiert; der Schmp. war  $224^\circ$ , d. h. es war  $(C_6H_5)_3Sn$ .

Zur Analyse der benzolischen Lösung wurde das Benzol abgedampft, der Rückstand durch ein Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisch verbrannt, die klare Lösung mit Wasser verdünnt; die Metazinnsäure wurde abfiltriert, getrocknet und gegläht. Die Metalle (Wismut und Zinn) wurden mit Salpetersäure behandelt, die salpetersaure Wismut-Lösung filtriert, das Wismut als basisches Salz gefällt, getrocknet und gegläht; die Metazinnsäure wurde gewaschen, getrocknet und gegläht.

Tabelle 3. Verdrängung des Wismuts aus  $(C_6H_5)_3Bi$  durch metallisches Antimon.

Versuchs- Nummer	Einwaage in g		Lösungs- mittel	Temperatur	Dauer in Stdn.	Analyse der benzolischen Lös.				Analyse des Metall-Rückstandes			
	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Bi	Anti- mon				Gef. Bi		Gef. Sb		Gef. Bi		Gef. Sb	
						in g	in % d. Th.	in g	in % d. Th.	in g	in % d. Th.	in g	in % d. Th.
1	0.2904	0.3725	Benzol	200	24	0	0	—	37.5	0.1254	95	0.3020	81
2	0.3112	0.3892	Benzol	200	36	0	0	0.036	39	0.1507	97	0.2800	84
3	0.6741	0.5472	Benzol	150	24	0.3648	94	0	0	0	0	0.6389	93

Der nach dem Abdampfen des Benzols erhaltene Rückstand wurde durch ein Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisch verbrannt, die Säure abgedampft, der Rückstand in Weinsäure gelöst. In den beiden ersten Versuchen wurde kein Wismut in der benzolischen Lösung gefunden. Das Antimon wurde mit  $1/10$ -n. Jodlösung titriert.

Der metallische Rückstand wurde folgendermaßen analysiert: die Metalle (Wismut und Antimon) wurden mit Salpetersäure behandelt, die salpetersaure Wismut-Lösung von der metaantimonigen Säure abfiltriert, das Wismut als basisches Salz durch Wasser gefällt, getrocknet und gegläht. Die metaantimonige Säure wurde gleichfalls gegläht.

Tabelle 4. Verdrängung des Antimons aus  $(C_6H_5)_3Sb$  durch metallisches Zinn.

Versuchs- Nummer	Einwaage in g		Temperatur	Dauer in Stdn.	Analyse der benzolischen Lösg.				Analyse des Metall-Rückstandes			
	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Sb	Zinn			Gef. Sb		Gef. Sn		Gef. Sb		Gef. Sn	
					in g	in % d. Th.	in g	in % d. Th.	in g	in % d. Th.	in g	in % d. Th.
1	1.0428	1.0332	300	24	0.2684	80	0.0316	12	0.0432	12	0.9505	92
2	0.5034	0.5352	350	24	0.0591	34	0.0750	59	0.1026	59	0.4281	80
3	0.8012	0.8012	375	24	0.0419	15	0.1416	69	0.2047	73	—	—

Analyse der benzolischen Lösung: das Benzol wurde abgedampft, der Rückstand mit Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisch verbrannt, die Lösung mit Alkali behandelt, mit Salzsäure neutralisiert und mit 20 g Oxalsäure versetzt, das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt, das Antimonsulfid mit Salpetersäure behandelt, getrocknet und gegläht, das Zinn in der oxalsäuren Lösung nach Clarke bestimmt. Analyse des Metall-Rückstandes: das Metallgemisch (Antimon + Zinn) wurde im Kohlensäure-Strom mit Salzsäure behandelt; das Zinnchlorür mit  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung titriert, das Antimon in Königswasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Tabelle 5: Verdrängung des Bleis aus  $(C_6H_5)_4Pb$  durch metallisches Zinn.

Versuchs- Nummer	Einwaage in g		Temperatur	Dauer in Stdn.	Analyse der benzolischen Lösg.				Analyse des Metall-Rückstandes			
	$(C_6H_5)_4Pb$	Zinn			Gef. Pb		Gef. Sn		Gef. Pb		Gef. Sn	
					in g	in % d. Th.	in g	in % d. Th.	in g	in % d. Th.	in g	in % d. Th.
1	1.0256	0.9682	375	24	0	0	0.1340	57	0.3874	94	0.7495	77
2	1.1345	1.0021	350	24	0	0	0.1827	68	0.4377	96	0.7515	75
3	0.5682	0.4372	300	24	0.1176	52	0.0530	48	0.0914	40	0.9541	81

Bei der Analyse der benzolischen Lösung wurde in den beiden ersten Versuchen kein Blei gefunden. Der zweite Versuch wurde wiederholt; die Substanz schmolz bei  $225^\circ$ , was ein reines Produkt —  $(C_6H_5)_4Sn$  — bedeutet. Der Metall-Rückstand wurde mit Salpetersäure behandelt, die Metazinnsäure getrocknet und gegläht, das Blei aus dem salpetersauren Filtrat durch Schwefelsäure als Sulfat gefällt.

Tabelle 6: Verdrängung des Quecksilbers aus  $(C_6H_5)_2Hg$  durch metallisches Zinn.

Versuchs- Nummer	Einwaage in g		Temperatur	Dauer in Stdn.	Analyse der benzolischen Lösg.				Analyse des Metall-Rückstandes			
	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Hg	Zinn			Gef. Hg		Gef. Sn		Gef. Hg		Gef. Sn	
					in g	in % d. Th.	in g	in % d. Th.	in g	in % d. Th.	in g	in % d. Th.
1	0.7586	0.6400	325	24	0	0	0.1062	83	0.3781	94	0.4846	76
2	0.6210	0.5124	270	24	0	0	0.0939	90	0.3364	96	0.3881	75.3
3	0.7404	0.6892	200	24	0	0	0.1034	83	0.3855	92	0.5513	79
4	0.5500	0.4483	150	24	0.1244	40	0	0	0.1670	54	0.4130	54

Bei der Analyse der benzolischen Lösung wurde das Zinn als  $SnO_2$  bestimmt; das Quecksilber wurde durch Schwefelwasserstoff gefällt. Zur Analyse des Metall-Rückstandes wurden die Metalle (Quecksilber + Zinn) mit Salpetersäure behandelt, die salpetersaure Lösung von der Metazinnsäure abfiltriert, das Quecksilber als Kalomel gefällt, die Metazinnsäure getrocknet und gegläht.

Tabelle 7: Verdrängung des Quecksilbers aus  $(C_6H_5)_2Hg$  durch metallisches Antimon.

Versuchs- Nummer	Einwaage in g		Temperatur	Dauer in Stdn.	Analyse der benzolischen Lösg.				Analyse des Metall-Rückstandes			
	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Hg	Antimon			Gef. Hg		Gef. Sb		Gef. Hg		Gef. Sb	
					in g	in % d. Th.	in g	in % d. Th.	in g	in % d. Th.	in g	in % d. Th.
1	1.0480	0.8384	150	24	0.3443	58	0	0	0.2264	38	0.7881	94
2	0.5050	0.3240	200	24	0	0	0.0847	74	0.3230	97	0.2124	66

In der benzolischen Lösung wurden nach dem Verbrennen des Rückstandes mit Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisch das Quecksilber und das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt; das Quecksilbersulfid wurde mit Salpetersäure behandelt und geglüht. Die Metalle (Quecksilber + Antimon) wurden mit Salpetersäure behandelt, die salpetersaure Lösung von der metaantimonigen Säure abfiltriert, das Quecksilber als Kalomel gefällt; die metaantimonige Säure wurde geglüht.

Tabelle 8: Verdrängung des Bleis aus  $(C_6H_5)_4Pb$  durch metallisches Arsen.

Versuchs- Nummer	Einwaage in g		Temperatur	Dauer in Stdn.	Analyse der benzolischen Lösg.				Analyse des Metall-Rückstandes			
	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Pb	Arsen			Gef. Pb		Gef. As		Gef. Pb		Gef. As	
					in g	in % d. Th.	in g	in % d. Th.	in g	in % d. Th.	in g	in % d. Th.
I	0.8465	0.4950	300	24	0.1669	58	0.0732	46	0.1221	37	0.4021	81

Analyse der benzolischen Lösung: Nach Abdampfen des Benzols wurde das Produkt mit Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisch behandelt, die klare Lösung mit Wasser verdünnt, mittels des ausfallenden Bleisulfats das Blei bestimmt. Das im Filtrat enthaltene Arsen wurde durch Titrieren mit  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung bestimmt. — Analyse des Metall-Rückstandes: die Metalle (Blei + Arsen) wurden mit Salpetersäure behandelt; aus der salpetersauren Lösung wurde das Blei als Sulfat gefällt und abfiltriert; dann wurde konz. Schwefelsäure zugefügt, die Salpetersäure abgedampft und das Arsen wie üblich bestimmt.

## 293. G. Reddelien und Alfred Thurm: Über das angebliche Aceton-anil.

(Eingegangen am 22. August 1932.)

Im Jahre 1921 veröffentlichte Knövenagel<sup>1)</sup> eine Methode zur Darstellung aliphatischer Keton-anile und beschrieb eine Reihe von Aceton-anilen als gut krystallisierte, wohl charakterisierte Verbindungen. Zur Darstellung wurden Aceton und aromatische primäre Amine mittels Jods als Katalysator durch mehrstündiges Erhitzen kondensiert und die Reaktionsprodukte durch Vakuum-Destillation aufgearbeitet. Die Eigenschaften der Aceton-anile wichen in auffälliger Weise von denen des analogen Acetophenon-anils ab, welches von dem einen von uns (Reddelien) ausführlich bearbeitet worden war<sup>2)</sup>. So teilt Knövenagel mit, daß manche seiner Aceton-anile durch Säuren nur schwer zerlegt werden. So soll z. B. das Aceton-*p*-tolil  $(CH_3)_2C:N.C_6H_4.CH_3$  selbst durch starke Säuren nicht hydrolytisch gespalten werden<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> B. 54, 1722 [1921]. <sup>2)</sup> B. 43, 2478 [1910], 46, 2712 [1913]. <sup>3)</sup> B. 54, 1726 [1921].