

Lösung und wurde als die Säure (Schmp. 171—172°) erkannt. Der Äther hinterließ beim Eindunsten den entstandenen Ester als Öl, das mit Salzsäure 1:1 verseift wurde. Die so erhaltene 1,4-Dimethyl-pyrazol-3-carbonsäure schmolz unscharf zwischen 154° und 163°, enthielt also noch etwas von der isomeren 5-Carbonsäure beigemengt. Doch ließen die Misch-Schmelzpunkte mit reinen Präparaten der beiden Säuren keinen Zweifel über ihre Natur.

Marburg, Chemisches Institut.

252. G. A. Rasuwajew und M. M. Koton: Katalytischer Zerfall metallorganischer Verbindungen (2. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Akad. d. Wissenschaft. d. UdSSR.]

(Eingegangen am 4. Juli 1933.)

In unserer ersten Mitteilung¹⁾ berichteten wir über den katalytischen Einfluß von Metallen auf den Zerfall des Diphenyl- und des Dibenzyl-quecksilbers; in der vorliegenden Arbeit setzen wir die Untersuchung fort, indem wir sie auf eine Anzahl *p*-substituierter Derivate des Diphenylquecksilbers, sowie auf D- α -naphthylquecksilber ausdehnen. Auch hier beschleunigen die Metalle stark den Zerfall der metallorganischen Verbindungen. Bei Verwendung von Palladium als Katalysator erhalten wir folgende Reihe: α -C₁₀H₇ < CH₃.C₆H₄ < Br.C₆H₄ < C₂H₅.O.C₆H₄ < C₆H₅ < C₆H₅.CH₂, die mit der Reihe von Kharasch²⁾, die nach den bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf unsymmetrische Quecksilber-Verbindungen abgespaltenen Radikalen aufgestellt wurde, nicht parallel verläuft. Gemäß dem früher³⁾ von uns vorgeschlagenen Schema geht dem Zerfall eine Dissoziation der metallorganischen Verbindung in Metall und Radikale voraus, die sich an der Oberfläche des Katalysators miteinander unter Bildung von Diphenyl-Derivaten verbinden. Diese letzteren konnten stets nach der Reaktion in reinem Zustande isoliert werden.

Etwas anders verläuft die Zersetzung des D- α -naphthylquecksilbers, da hier nicht Dinaphthyl, sondern Naphthalin entsteht. Die Anlagerung des Wasserstoffs an das Radikal ist für freie Radikale charakteristisch. Beim α -Naphthyl gewinnt diese Reaktion über die der Vereinigung zweier Radikale miteinander die Oberhand. α -Naphthyl geht in Naphthalin über, indem es den Wasserstoff auf Kosten einer zweiten Naphthylgruppe anlagert; als Produkt dieser Dehydrierung entsteht der nach der Reaktion gefundene organische Rückstand. Diese Reaktion erinnert an die Zersetzung des Diphenylquecksilbers in Alkoholen oder in Tetralin, wobei auf Kosten des Lösungsmittels Wasserstoff zur Benzol-Bildung entnommen wird. Beide Reaktionen wurden in der vorliegenden Arbeit in Gegenwart von Katalysatoren an verschiedenen Quecksilber-Verbindungen ausgeführt. Nach der Zerfalls-Geschwindigkeit wurde in beiden Fällen dieselbe Reihe erhalten: α -C₁₀H₇ < CH₃.C₆H₄ < Br.C₆H₄ < C₂H₅.O.C₆H₄ < CH₃.O.C₆H₄ < C₆H₅ < C₆H₅.CH₂. Metalle katalysieren den Zerfall, wobei sie nach der

¹⁾ B. 66, 854 [1933].

²⁾ Kharasch u. Flenner, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 674 [1932].

³⁾ B. 65, 613 [1932].

Stärke ihrer Einwirkung auf Diphenylquecksilber folgende Reihen bilden: für Alkohol: $\text{Pd} > \text{Ni} > \text{Au} > \text{Ag} > \text{Cu}$; für Tetralin: $\text{Pd} > \text{Au} > \text{Ag} > \text{Ni} > \text{Cu}$. Wie bei der Reaktion mit Wasserstoff, so lassen sich auch hier in beiden Fällen zweierlei Reaktionen erwarten, die Bildung von Derivaten des Typus R.R oder Hydrierung des Radikals zu R.H.

In Alkohol findet die zweite Reaktion nur beim Di- α -naphthylquecksilber statt, in allen anderen Fällen wurden Diphenyl-Derivate gefunden. In Tetralin dagegen findet beim Diphenylquecksilber umgekehrt die Hydrierung statt: es wurde fast die theoretische Menge Benzol isoliert. Letztere Reaktion steht in Übereinstimmung mit den bisher bekannten Hydrierungs-Reaktionen in Tetralin bei Gegenwart von Palladium⁴⁾.

Beschreibung der Versuche.

Die Metalle wurden, wie in unserer ersten Mitteilung beschrieben, dargestellt; auch die Versuchs-Bedingungen waren die gleichen. Die Dauer des Erhitzen betrug 12 Stdn. Die Einwaage der organischen Quecksilber-Verbindung betrug 1 g, die des Katalysators 2 g. Auf Abweichungen von diesen allgemeinen Bedingungen wird besonders hingewiesen. Im folgenden geben wir nur eine Auswahl aus unseren Versuchsreihen; das vollständige Material soll später in der russischen chemischen Literatur veröffentlicht werden.

I. Zerfall organischer Quecksilber-Verbindungen ohne Lösungsmittel, mit Palladium (1 g) als Katalysator.

Dibenzyl-quecksilber:	bei 75°	werden 0.5230 g, d. h. 100%	Quecksilber ausgeschieden
Diphenyl- ..	: .. 75°	0.1659 g, d. h. 29.4%
Di-p-phenetyl- ..	: .. 100°	0.1519 g, d. h. 33.54%
Di-p-phenetyl- ..	: .. 125°	0.2605 g, d. h. 57.45%
Bis-p-brom-phenyl- ..	: .. 100°	0.1125 g, d. h. 28.17%
Bis-p-brom-phenyl- ..	: .. 125°	0.2139 g, d. h. 54.7%
Di-p-tolyl- ..	: .. 125°	0.2618 g, d. h. 49.9%
Di- α -naphthyl- ..	: .. 125°	0.1869 g, d. h. 42.38%

II. Zerfall organischer Quecksilber-Verbindungen in Alkohol (10 ccm), mit Nickel als Katalysator.

Dibenzyl-quecksilber:	bei 75°	werden 0.2794 g, d. h. 53.4%	Quecksilber ausgeschieden
Diphenyl- ..	: .. 75°	0.1053 g, d. h. 18.64%
Diphenyl- ..	: .. 100°	0.5650 g, d. h. 100%
Di-p-anisyl- ..	: .. 125°	0.3636 g, d. h. 75.15%
Di-p-phenetyl- ..	: .. 125°	0.3158 g, d. h. 69.68%
Bis-p-brom-phenyl- ..	: .. 125°	0.1037 g, d. h. 26.52%
Di-p-tolyl- ..	: .. 125°	0.1074 g, d. h. 20.48%
Di- α -naphthyl- ..	: .. 125°	0.0332 g, d. h. 7.53%

⁴⁾ Suzuki, Inouye, Proceed. Imp. Akad. Tokyo 6, 266 [1930]; Kindler, Persche, A. 501, 191 [1933].

III. Zerfall organischer Quecksilber-Verbindungen in Alkohol (10 ccm), mit Palladium (1 g) als Katalysator.

Dibenzyl-quecksilber:	bei 75° werden	0.5230 g, d. h. 100%	Quecksilber ausgeschieden
Diphenyl- „ :	75° „	0.1351 g, d. h. 23.91%	„ „
Diphenyl- „ :	100° „	0.5650 g, d. h. 100%	„ „
Di-p-anisyl- „ :	100° „	0.4241 g, d. h. 87.6%	„ „
Di-p-phenetyl- „ :	100° „	0.3284 g, d. h. 72.4%	„ „
Bis-p-brom-phenyl- „ :	100° „	0.3084 g, d. h. 68.05%	„ „
Di-p-tolyl- „ :	125° „	0.4863 g, d. h. 92.9%	„ „
Di- α -naphthyl- „ :	125° „	0.2895 g, d. h. 65.6%	„ „

IV. Zerfall organischer Quecksilber-Verbindungen in Alkohol (10 ccm), mit Gold und Kupfer als Katalysator bei 150°.

Di-p-tolyl-quecksilber: mit Gold werden	0.5243 g, d. h. 100%	Quecksilber ausgesch.
„ „ Kupfer „	0.0832 g, d. h. 15.8%	„ „
Di- α -naphthyl- „ : Gold „	0.3441 g, d. h. 78.0%	„ „

V. Zerfall von Diphenylquecksilber in Alkohol (10 ccm) in Gegenwart von Katalysatoren bei 125°.

1 g Diphenyl-quecksilber: mit 1 g Palladium werden	0.5650 g, d. h. 100%	Quecksilb. ausgesch.
1 g „ : 1 g Nickel „	0.3631 g, d. h. 64.24%	„ „
1 g „ : 2 g Nickel „	0.5650 g, d. h. 100%	„ „
1 g „ : 2 g Gold „	0.4257 g, d. h. 75.3%	„ „
1 g „ : 2 g Silber „	0.2448 g, d. h. 43.32%	„ „
1 g „ : 2 g Kupfer „	0.1721 g, d. h. 30.4%	„ „
1 g „ : ohne Metall findet kein Zerfall statt.		

Bei allen Versuchen wurden beim Zerfall in Alkohol und ohne Lösungsmittel erhalten:

- aus Di-p-tolyl-quecksilber: Di-p-tolyl (farblos, krystallinisch, Schmp. 120°),
- „ Bis-p-bromphenyl-quecksilber: 4.4'-Dibrom-diphenyl (farblos, krystallinisch, Schmp. 161—162°),
- „ Di-p-anisyl-quecksilber: Di-p-anisol (krystallinisch, Schmp. 170—171°),
- „ Di-p-phenetyl-quecksilber: Di-p-phenetol (krystallinisch, Schmp. 172—173°), Mischprobe schmolz bei 172°,
- „ Diphenyl-quecksilber: Diphenyl (Schmp. 80°),
- „ Dibenzyl-quecksilber: Dibenzyl (Schmp. 52°),
- „ Di- α -naphthyl-quecksilber: Naphthalin (Schmp. 79—80°).

VI. Zerfall des Diphenylquecksilbers in Tetralin (10 ccm) in Gegenwart von Katalysatoren.

1 g Diphenyl-quecksilber: bei 125° mit 1 g Palladium werden	0.3222 g, d. h. 57.07%	Quecks. ausg.
1 g „ : 150° „ 2 g Gold „	0.3556 g, d. h. 62.93%	„ „
1 g „ : 150° „ 2 g Silber „	0.3042 g, d. h. 53.9%	„ „
1 g „ : 200° „ 2 g Nickel „	0.4608 g, d. h. 81.5%	„ „
1 g „ : 200° „ 2 g Kupfer „	0.4029 g, d. h. 71.3%	„ „
1 g „ : 200° ohne Metall „	0.0197 g, d. h. 3.5%	„ „

VII. Bei 48-stdg. Erhitzen von 4.5 g Diphenylquecksilber mit 2 g Palladium in 20 ccm Tetralin auf 150° wurden 100% Quecksilber ausgeschieden und 1.7 ccm, d. h. 94.4%, Benzol gebildet (nachgewiesen als *m*-Dinitro-benzol, Schmp. 88°). — Bei 48-stdg. Erhitzen von 4 g Diphenylquecksilber mit 4 g Nickel in 20 ccm Tetralin auf 150° wurden erhalten: 0.6812 g, d. h. 30.1%, Quecksilber und 0.4 ccm Benzol.

253. M. M. Koton: Katalytischer Zerfall metallorganischer Verbindungen, 3. Mitteil.: Katalytischer Zerfall organischer Blei- und Zinn-Verbindungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Akad. d. Wissenschaft. d. UdSSR.]
(Eingegangen am 4. Juli 1933.)

In der 1. Mitteilung¹⁾ wurde darauf hingewiesen, daß der Zusatz feinverteilter Metalle den Zerfall der organischen Quecksilber-Verbindungen beeinflußt. Es war nun interessant, den katalytischen Zerfall der organischen Verbindungen auch anderer Metalle zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurden Tetraphenylblei und Tetraphenylzinn verwendet. Aus früheren Untersuchungen über den Zerfall der Verbindungen des Bleis²⁾ und des Zinns³⁾ war bekannt, daß der Zerfall des Tetraphenylbleis ziemlich leicht in den Temperatur-Grenzen von 175—225° verläuft, daß dagegen das Tetraphenylzinn unter Wasserstoff-Druck erst bei 275° zu zerfallen beginnt, während es ohne Wasserstoff noch bei 375° beständig ist. Der Zusatz von Metallpulvern setzt die Zerfalls-Temperatur auch hier bedeutend herab: das Tetraphenylblei zerfällt bei 150°, das Tetraphenylzinn unter Wasserstoff-Druck bei 175°. Nach der Stärke ihrer Einwirkung auf den Zerfall des Tetraphenylbleis bilden die Metalle folgende Reihen: ohne Wasserstoff-Druck $Pd > Au > Ag > Ni$, unter Wasserstoff-Druck $Pd > Ni > Au > Ag > Cu$. Für das Tetraphenylzinn sind die entsprechenden Reihen: ohne Wasserstoff-Druck $Pd > Ag > Au > Ni$, unter Wasserstoff-Druck $Pd > Ni > Ag > Au > Cu$. Einige Katalysatoren (Nickel) werden durch den Wasserstoff merklich aktiviert.

Der Zerfall des Tetraphenylbleis und des Tetraphenylzinns unter Wasserstoff-Druck verläuft entweder unter Bildung von Benzol nach Schema I: $(C_6H_5)_4Pb + 2 H_2 = 4 C_6H_6 + Pb$ oder unter Bildung von Diphenyl nach Schema II: $(C_6H_5)_4Pb = 2 C_6H_5 \cdot C_6H_5 + Pb$. Zusatz von Nickel katalysiert die Reaktion nach Schema I, es wurde sowohl bei den Versuchen mit Tetraphenylblei, wie auch bei denen mit Tetraphenylzinn quantitative Bildung von Benzol beobachtet. Dagegen weisen die Untersuchungen von Adkins⁴⁾ nur auf eine Bildung von Diphenyl nach Schema II hin.

Eine Serie von Versuchen hat nun mit Bestimmtheit ergeben, daß der Zerfall nicht nach Schema II, sondern nach Schema I, d. h. unter Bildung von Benzol, verläuft; der gegenteilige Befund von Adkins muß seine Erklärung darin finden, daß der Wasserstoff bei ihm nicht genügend Zutritt

¹⁾ Rasuwajew u. Koton, B. **66**, 854 [1933].

²⁾ Ipatiew, Rasuwajew u. Bogdanow, Journ. Russ. chem. Ges. **61**, 1791 [1929].

³⁾ Koton, Journ. allgem. Chem. (russ.) **2**, 345 [1932].

⁴⁾ Zartmann u. Adkins, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 3398 [1932].