

Nach dem Durchschütteln mit Wasser, verd. Schwefelsäure und verd. Natronlauge wurde die Chloroform-Lösung im Vakuum eingengt und der entstandene Sirup mit Alkohol angerieben. Es trat sofort Krystallisation ein. Nach dem Umlösen war der Schmp.  $124^{\circ}$ ; Misch-Schmp. mit Tetrabenzoat II ohne Depression.

0.1414 g Subst.: 0.3540 g  $\text{CO}_2$ , 0.0594 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{O}_{10}$  (596.22). Ber. C 68.43, H 4.73. Gef. C 68.27, H 4.7.

**27. A. N. Nesmejanow, N. Th. Gluschnew, P. Th. Epifansky und A. I. Flegontow: Aus dem Gebiet der organischen Quecksilber-Verbindungen, VI. Mitteil.<sup>1)</sup>: Über die Synthese von quecksilber-organischen Verbindungen mit negativen Substituenten mittels der Diazo-Methode.**

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 30. November 1933.)

Bei Anwesenheit von negativen Substituenten im Benzolkern machen sich bei der Diazo-Synthese von quecksilber-organischen Verbindungen nach der von dem einen von uns vorgeschlagenen Methode<sup>2)</sup> folgende Hindernisse bemerkbar: Erstens bilden sich statt der gewünschten Doppelsalze vom Typus  $\text{RN}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{HgCl}_2$  in der Hauptsache die ungeeigneten Salze  $(\text{RN}_2 \cdot \text{Cl})_2 \cdot \text{HgCl}_2$ ; hierbei ist bemerkenswert, daß die Koordinationszahl des Quecksilbers von der negativen Natur des Diazoradikals abhängt. Man kann aber, wie wir hier zeigen werden, mit Erfolg von einem äquivalenten Gemisch aus Diazoverbindung und Sublimat, anstatt von dem Doppelsalz, ausgehen. Als zweite Störung kann man die Nebenreaktionen, hauptsächlich den Ersatz der Diazogruppe durch Chlor und Wasserstoff, betrachten, die unter dem Einfluß von negativen Substituenten so in den Vordergrund treten, daß man die Quecksilberverbindung nur in geringer Ausbeute erhält. Die letztere der beiden Nebenreaktionen geht merkwürdigerweise nicht nur in Alkohol, sondern auch in Äther, Aceton und Äthylacetat vor sich. Die erst-erwähnte und zugleich wichtigste Nebenreaktion liefert bei der thermischen Zersetzung der besprochenen Doppelsalze quantitative Ausbeuten an Chloraryl, wie Schwechten<sup>3)</sup> gezeigt hat.

Man konnte nun erwarten, daß Temperatur-Erniedrigung bei der Zersetzung, sowie die Auswahl eines geeigneten Reaktionsmediums beide Reaktionen zurückdrängen würde. Ferner wurde der Einfluß sorgfältigen Rührens und der Reihenfolge in der Zuführung der Reagenzien untersucht. Als Gegenstände unserer Untersuchung haben wir die Synthesen von *o*-, *m*- und *p*-Nitrophenyl-mercurichlorid, *o*-Chlormercuri-benzoesäure, *p*-Chlormercuri-benzol-sulfonsäure und 1-Chlormercuri-2.5-dichlor-benzol gewählt. Die Übersicht in den Tabellen (am Schluß) zeigt die günstige Wirkung energischen Rührens, der richtigen („A“) Reihenfolge der Reagenzien-Zuführung und der Temperatur-Erniedrigung. Meist liegt die gün-

<sup>1)</sup> V. Mitteil.: B. **66**, 199 [1933].

<sup>2)</sup> Nesmejanow, B. **62**, 1010 [1929].

<sup>3)</sup> Schwechten, B. **65**, 1605 [1932].

stigste Temperatur, bei welcher die Nebenreaktionen schon zurückgedrängt sind, bei  $-20^{\circ}$  bis  $-10^{\circ}$ , nur bei der *o*-Chlormercuri-benzoesäure bei  $-70^{\circ}$ . Der Einfluß des Reaktions-Mediums ist sehr groß und in jedem Falle individuell. Durch Auswahl eines geeigneten Mediums kann man die oben erwähnte zweite Nebenreaktion sogar völlig vermeiden; das ist allerdings kein Vorteil, denn die indifferenten Medien sind sehr schlechte Lösungsmittel für Diazoniumsalze. Man muß daher bei höheren Temperaturen arbeiten, die für die I. Nebenreaktion günstig sind. Für die Mehrzahl von Verbindungen erwies sich Aceton als ausgezeichnetes Lösungsmittel, nur bei der Synthese von *o*- und *p*-Nitrophenyl-mercurichlorid lieferte Äthylacetat die besten Ausbeuten. Im Falle der 3 Nitroverbindungen stand Petroläther an zweiter Stelle. Andere Medien sind weniger geeignet.

Wählt man in jeder Richtung die besten Bedingungen, d. h. führt man die Reaktion im geeigneten Medium, unter kräftigem Rühren und Abkühlen aus und gibt die Diazoverbindung langsam zu dem Gemisch von Kupferpulver und Lösungsmittel hinzu, so erhält man bei allen untersuchten Substanzen befriedigende Ausbeuten: für *o*-Nitrophenyl-mercurichlorid 41–42 %, für das *m*-Isomere 60 %, für die *p*-Verbindung 54–56 %, für *o*-Chlormercuri-benzoesäure 40 %, für *p*-Chlormercuri-benzol-sulfonsäure 30 % und für 1-Chlormercuri-2,5-dichlor-benzol 30 %. Auch Phenyl-mercurichlorid kann man unter solchen Bedingungen ( $-70^{\circ}$ ) mit einer Ausbeute von 70 % erhalten.

Alles in allem stellt die Diazo-Methode das allgemeinste und einfachste Verfahren zur Synthese von aromatischen quecksilber-organischen Verbindungen dar; auch für die Darstellung der Verbindungen mit negativen Substituenten ist sie anwendbar.

### Beschreibung der Versuche.

*o*-Nitrophenyl-diazoniumchlorid-Quecksilberchlorid-Doppelsalz: 69 g (0.5 Mol.) *o*-Nitranilin wurden in 150 ccm konz. Salzsäure + 75 ccm Wasser bei  $90^{\circ}$  gelöst, bis auf  $25^{\circ}$  erkalten gelassen und nach Zugabe von 250 g Eis unter Rühren mit 35 g Natriumnitrit in 72 ccm Wasser diazotiert. Dann wurde die Lösung von 136 g (0.5 Mol.) Sublimat in 80 ccm Salzsäure zugegeben, der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit wenig Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 190 g an fast weißer kryst. Substanz, die sich bei  $116-117^{\circ}$  zersetzt. In Wasser und Alkohol mäßig, in Äther schwer löslich.

1.0628 g Sbst.: 56.8 ccm Diazo-N ( $9.0^{\circ}$ , 735 mm).

$O_2N.C_6H_4.N_2Cl.HgCl_2$ . Ber. N 6.11. Gef. N 6.21.

*p*-Nitrophenyl-diazoniumchlorid-Quecksilberchlorid-Doppelsalz: Ganz analog dargestellt; Ausbeute 144 g.

1.0895 g Sbst.: 60.0 ccm Diazo-N ( $14.0^{\circ}$ , 735 mm).

$O_2N.C_6H_4.N_2Cl.HgCl_2$ . Ber. N 6.11. Gef. N 6.24.

Nimmt man mehr Wasser als oben angegeben, z. B. 1200 g (einschließlich Eis), so erhält man, wie die N-Bestimmung zeigte, das Salz  $(O_2N.C_6H_4.N_2Cl)_2.HgCl_2$ .

*m*-Nitrophenyl-diazoniumchlorid-Quecksilberchlorid-Doppelsalz: Die Lösung von 69 g (0.5 Mol.) *m*-Nitranilin in 150 g konz. Salzsäure + 150 g Wasser von  $90^{\circ}$  wurde nach Eingießen in 500 ccm Wasser und 500 g Eis unter Rühren mit einer konz. Lösung von 35 g Natriumnitrit

diazotiert, dann die Lösung von 136 g Sublimat in 136 ccm Salzsäure zugegeben, der Niederschlag abgesaugt und wie oben ausgewaschen. Erhalten 210 g einer etwas gelblichen kryst. Substanz. Zers.-Pkt. 138°. Von den 3 Isomeren am wenigsten löslich.

1.1508 g Sbst.: 61.0 ccm Diazo-N (13.0°, 748 mm).

$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2Cl \cdot HgCl_2$ . Ber. N 6.11. Gef. N 6.14.

Darstellung von *o*-Diazo-benzoesäure: In einem kalten Mörser wurden 13.7 g Anthranilsäure und 25 ccm konz. Salzsäure zusammengerieben und unter allmählicher Zugabe von 8 g Natriumnitrit diazotiert. Die Lösung wurde rasch abfiltriert, in einer Kältemischung erkalten gelassen, die auskrystallisierte Diazo-benzoesäure abgesaugt, mit wenig Wasser, dann mit Äther gewaschen und abgepreßt.

0.0463 g Sbst.: 7.80 ccm N (15.0°, 738 mm).

$C_6H_4 \begin{array}{l} \swarrow CO-O \\ \searrow N_2 \end{array}$ . Ber. N 18.9. Gef. N 19.0.

Die Darstellung des 2,5-Dichlorphenyl-diazoniumchlorid-Quecksilberchlorids und der Diazobenzol-sulfonsäure wurden auf den üblichen Wegen durchgeführt. Nimmt man 52 g Diazobenzol-sulfonsäure in einer Lösung von 150 g Quecksilberchlorid in 150 g konz. Salzsäure auf, kühlt auf  $-15^\circ$  ab, saugt den entstandenen Niederschlag ab, wäscht mit Alkohol und Äther, so erhält man 28 g des Doppelsalzes  $(HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N_2Cl)_2 \cdot HgCl_2$ , Schmp. 152–153°.

0.2478 g Sbst.: 17.4 ccm N (17.0, 742 mm).

Ber. N 7.86. Gef. N 8.06.

#### Untersuchung der Reaktions-Bedingungen.

Die Reaktion wurde in einem mit Wittschem Rührer, äußerer Kühlung und Thermometer versehenen Glasgefäß nach 3 Verfahren durchgeführt: A) Das Diazoniumchlorid-Quecksilberchlorid-Doppelsalz oder das Gemisch von äquivalenten Mengen Diazoverbindung und Sublimat (im Falle der Diazobenzol-carbonsäure als Lösung in demselben Lösungsmittel) wurde allmählich in das Gefäß mit Kupferpulver und Lösungsmittel eingetragen, so daß die Temperatur möglichst konstant blieb. — B) Das Kupferpulver wurde allmählich in die unter dem Lösungsmittel befindliche Diazoverbindung eingetragen. — C) Beide Reagenzien wurden auf einmal im Reaktionsmedium zusammengegeben.

Wir haben immer 3 Atome Kupfer pro 1 Mol. Diazoverbindung verwendet. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung abgesaugt. Im Falle der 3 Nitroverbindungen, wie auch der Dichlorverbindung wurde der Niederschlag mit Aceton extrahiert, der Extrakt mit der Mutterlauge vereinigt, eingedampft, mit Äther ausgewaschen und aus Aceton umgelöst. Im Falle der beiden Säuren wurde der Niederschlag, wie auch die Mutterlauge mit heißer 5-proz. Natronlauge behandelt, abfiltriert, die alkalische Flüssigkeit bis auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Salzsäure  $(Cl \cdot Hg \cdot C_6H_4 \cdot COOH)$  oder 50-proz. Schwefelsäure  $(HSO_4 \cdot Hg \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H)$  ausgefällt.

0.3213 g Sbst.: 0.1802 g Hg. —  $Cl \cdot Hg \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ . Ber. Hg 56.17. Gef. Hg 56.08.

0.3136 g Sbst.: 0.1386 g Hg. —  $HSO_4 \cdot Hg \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . Ber. Hg 44.12. Gef. Hg 44.19.

Die letzterwähnte Verbindung — die erste Vertreterin der Mercuribenzol-sulfonsäuren — ist eine weiße, unschmelzbare, wasser-lösliche, krystallinische

Substanz. Die Nitroverbindungen und die Dichlorverbindung wurden mittels ihrer Schmelzpunkte identifiziert. Schon nach der ersten Krystallisation waren die Schmp.: *o*-NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.HgCl: 185° (Kharasch, Chalkley<sup>4</sup>): 185°; *m*-NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.HgCl: 235° (dies.: 236–237°), *p*-NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.HgCl: 265° (dies.: 266–267°); Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.HgCl: 208° (Nesmejanow<sup>5</sup>): 208°).

Tabelle I: *m*-Nitrophenyl-mercurichlorid.

Reaktionsmedium: Aceton (100 ccm); Diazoniumdoppelsalz 20 g; Kupferpulver 8.4 g.

Mechanisches Rühren	—	+	—	+	—
Temperatur	+15 +30°	+15 +30°	—20 +10°	—10 +10°	+15 +30°
Reihenfolge der Reagenzien	B	B	B	B	A
Ausbeute in g	2.5	3.4	3.0	4.3	3.5
Ausbeute in %	16	22	19	27	22
Mechanisches Rühren	+	—	+	—	+
Temperatur	+20°	—10 +20°	—15°	ohne Kühl.	Kühl.
Reihenfolge der Reagenzien	A	A	A	C	C
Ausbeute in g	8.0	4.3	9.2	2.4	4.4
Ausbeute in %	51	27	59	15	28

Tabelle II: *m*-Nitrophenyl-mercurichlorid.

Mechan. Rühren, Reihenfolge A, Diazoniumdoppelsalz 20 g, Kupferpulver 8.4 g, Lösungsmittel 100 ccm.

Reaktionsmedium	Wasser	Äthyl- alkohol	Äthyl- acetat	Aceton	Petrol- äther
Temperatur	+40 +60°	—10°	—5°	—15°	+30 +40°
Ausbeute in g	2.0	7.5	6.5	9.2	7.5
Ausbeute in %	13	48	41	59	48

Tabelle III. *o*-Nitrophenyl-mercurichlorid.

Mechan. Rühren, Reihenfolge A, Diazoniumdoppelsalz 20 g, Kupferpulver 8.4 g, Lösungsmittel 100 ccm.

Reaktionsmedium	Wasser	Äthyl- alkohol	Äthyl- äther	Äthyl- acetat	Aceton	Petrol- äther
Temperatur	+20 +30°	—10°	—10°	—10°	—10°	+40 +60°
Ausbeute in g	2.17	0.5	1.0	6.5	2.7	4.0
Ausbeute in %	14	3	6	41	17	26

Tabelle IV: *p*-Nitrophenyl-mercurichlorid.

Mechan. Rühren, Reihenfolge A, Diazoniumdoppelsalz 20 g, Kupferpulver 8.4 g, Lösungsmittel 100 ccm.

Reaktionsmedium	Wasser	Äthyl- alkohol	Äthyl- äther	Äthyl- acetat	Aceton	Aceton	Petrol- äther
Temperatur	+40 +50°	—10°	—10°	—10°	+20 +25°	—10°	+30 +40°
Ausbeute in g	2.0	4.8	0.5	8.6	2.3	1.4	6.5
Ausbeute in %	13	31	3	55	15	9	42

<sup>4</sup>) Kharasch, Chalkley, Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 611 [1921].

<sup>5</sup>) Nesmejanow, B. **62**, 1010 [1929].

Tabelle V: 1-Chlormercuri-2,5-dichlor-benzol.

Mechan. Rühren, Reihenfolge A, Diazoniumdoppelsalz 15 g, Kupferpulver 6.1 g, Lösungsmittel 75 ccm.

Reaktionsmedium...	Aceton	Aceton	Äthyl- acetat	Äthyl- acetat	Petrol- äther	Wasser	Chloro- form
Temperatur .....	—10°	+20°	—20 —10°	+20°	+30 +40°	+20°	+20°
Ausbeute in g .....	3.83	3.07	1.2	0.3	0.4	3.0	1.2
Ausbeute in % ....	<b>32</b>	26	10	2.5	3.4	25	10

Tabelle VI: *p*-Hydrosulfatmercuri-benzol-sulfonsäure.

Mechan. Rühren, Reihenfolge A, Diazobenzol-sulfonsäure 5 g, Quecksilberchlorid 7.3 g, Lösungsmittel 65 ccm, Kupferpulver 4.7 g.

Reaktionsmedium...	Aceton	Aceton	Aceton	Äthyl- acetat	Äthyl- acetat	Äthyl- acetat	Wasser
Temperatur .....	—70°	—20°	+20°	—20°	+20°	+50°	+20°
Ausbeute in g .....	0.5	3.8	1.9	0	0	0	0.5
Ausbeute in % ....	4	<b>30</b>	1.5	0	0	0	4

Tabelle VII: *o*-Chlormercuri-benzoesäure.

Mechan. Rühren, Reihenfolge A, *o*-Diazo-benzoesäure 5.0 g, Quecksilberchlorid 9.1 g, Kupferpulver 5.7 g, Lösungsmittel 65 ccm.

Reaktionsmedium .....	Aceton	Aceton	Aceton	Äthyl- acetat	Äthyl- acetat	Wasser
Temperatur .....	—70°	—20°	+20°	—20°	+20°	+20°
Ausbeute in g .....	4.7	1.56	1.05	0.95	0.6	0.4
Ausbeute in % .....	<b>39</b>	13	8.7	8	5	3

## 28. Igor Remesow: Mikro-heterogene Hydroperoxyd-Katalyse durch Cholesterin-Sole.

[Aus d. Abteil. für physikal. Chemie u. Elektrochemie d. Staats-Instituts für experim. Medizin d. U. S. S. R. in Leningrad.]

(Eingegangen am 15. September 1933.)

Beim Studium der katalytischen Eigenschaften des kolloidalen Cholesterins gelang es (Remesow und Sepalowa<sup>1)</sup>) die Tatsache einer Hydroperoxyd-Zerlegung durch konz. Cholesterin-Sole festzustellen. In der vorliegenden Arbeit interessierte es mich, den Mechanismus bzw. die Kinetik dieser Katalyse näher zu untersuchen. Dabei schien es lohnend, auch die prinzipielle Frage nochmals zu prüfen, ob es sich tatsächlich um eine katalytische Hydroperoxyd-Zerlegung handelt. Denn, wie die Arbeiten von Pickard und Yates<sup>2)</sup> gezeigt haben, läßt sich molekular-disperses Cholesterin durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd bis zu

<sup>1)</sup> Remesow u. Sepalowa, Biochem. Ztschr. **266**, 330 [1933].

<sup>2)</sup> Pickard u. Yates, Journ. chem. Soc. London **93**, 1679 [1908].