

einem Natrium-Gehalt von 32.70 % der Gesamtmenge. — Formiat-Bestimmung: 200 ccm Lösg. lieferten 0.4048 g HgCl, also die Gesamtmenge 1.0120 g, entspr. 0.1457 g Natriumformiat, mit einem Natrium-Gehalt von 56.12 % der Gesamtmenge.

3. Versuch: Der nach längerem Stehen ausgefallene Niederschlag wog 1.5360 g; hiervon waren 0.1230 g in Wasser nicht löslich (Triphenyl-methan). Die wäßrige Lösung wurde auf 250 ccm aufgefüllt, 20 ccm für die Alkalitäts-Bestimmung entnommen, der Alkohol abdestilliert (s. u.) und wieder auf 230 ccm aufgefüllt.

Natrium-Bestimmung: 50 ccm der Lösg. lieferten 0.1656 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, also in der Gesamtmenge 0.8280 g. — Alkalitäts-Bestimmung: 20 ccm der Lösg. verbraucht 1.5 ccm n/10-Salzsäure, also die Gesamtmenge 18.75 ccm, entspr. 0.1275 g Natrium-äthylat mit einem Natrium-Gehalt von 16.08 % der Gesamtmenge. — Formiat-Bestimmung: 100 ccm Lösg. lieferten 1.2752 g HgCl, also die Gesamtmenge 3.1880 g, entspr. 0.4591 g Natriumformiat mit einem Natrium-Gehalt von 57.90 % der Gesamtmenge. — Trockensubstanz: 25 ccm der Lösg. wurden mit Kohlendioxyd gesättigt, im Platin-Tiegel eingedampft und bei 120° 2 Stdn. getrocknet: 0.0820 g, also Gesamtsubstanz 0.8200 g, bestehend aus 0.4591 g Natriumformiat (s. o.) und einem Rest von 0.3609 g, der im wesentlichen aus Natriumcarbonat besteht. — In der Lösung enthaltener Alkohol: Nachdem 20 ccm der Lösg. für die Alkalitäts-Bestimmung entnommen worden waren, wurden aus dem Rest etwa 80 ccm abdestilliert. Ein weiter übergehender Anteil enthielt keinen Alkohol mehr, wie der negative Ausfall der Jodoform-Probe anzeigte. Das Destillat wurde auf 100 ccm aufgefüllt. 10 ccm dieser Lösung wurden mit gasförmigem Jodwasserstoff gesättigt, die Lösg. 3 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 130° erhitzt, im Kohlendioxyd-Strom in einen Zeisel-Apparat übergespült und das gebildete Äthyljodid in üblicher Weise als Silberjodid bestimmt. Es wurden erhalten 0.0614 g AgJ, also aus der Gesamtmenge 0.6140 g, entspr. 0.1203 g Äthylalkohol. Der Wert erhöht sich noch um 1/12, also auf 0.1303 g, da 20 ccm der ursprünglichen Lösung (250 ccm) nicht zur Alkohol-Bestimmung verwandt worden waren. Aus der durch Titration ermittelten Natriumäthylat-Menge (0.1275 g) können nur 0.0862 g Äthylalkohol entstehen. Der Rest (0.0441 g) ist aus Natriumoxy-äthoxy-methylen bzw. äthylkohlensaurem Natrium entstanden.

Hrn. Hofrat Prof. Dr. Schlenk sprechen wir unseren ergebensten Dank aus für die liebenswürdige Erlaubnis, die vorliegenden Versuche in seinem Laboratorium ausführen zu dürfen. Auch den HHrn. Dr. phil. H. Hillemann und Dr.-Ing. G. Frikell danken wir für ihre freundliche Hilfe bei der Ausführung der Versuche und Analysen.

---

#### 64. A. N. Nesmejanow und K. A. Kozeschkow: Die Reaktionen von arsen-, antimon-, zinn- und blei-organischen Verbindungen mit Quecksilberchlorid im neutralen und alkalischen Medium.

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. Universität Moskau.]  
(Eingegangen am 28. Dezember 1933.)

Es sind bereits mehrere Fälle beschrieben, in welchen bei Einwirkung von Sublimat einige metall- (bzw. metalloid-)organische Verbindungen ihre Radikale an das Quecksilber abgeben<sup>1)</sup>. Die Frage, ob das Quecksilberchlorid für die Charakteristik der Bindung Kohlenstoff-Metall (bzw. -Metalloid) verwendet werden kann, veranlaßte uns, die Reaktionen dieser Art vom Standpunkt des Einflusses der Natur und

<sup>1)</sup> Pfeiffer, Truskier, B. **37**, 1127 [1904]; Buxton, A. **109**, 219 [1859]; Frankland, A. **111**, 60 [1859]; Krause, Schmitz, B. **52**, 2150 [1919]; Michaelis, Genzen, B. **17**, 924 [1884]; Dünnhaupt, Journ. prakt. Chem. [1] **61**, 399 [1854]; A. **92**, 379 [1854].

Valenz des Metalls, des Reaktions-Mediums, des Typus der Verbindung und der Reaktions-Dauer zu studieren. Die im Titel erwähnten metallorganischen Verbindungen erschienen uns für diese Zwecke am geeignetesten.

Wir haben gefunden, daß Quecksilberchlorid im alkoholischen Medium in der Regel unter Bildung von Aryl-quecksilberchlorid nach folgenden typischen Gleichungen reagiert: I.  $\text{Ar}_4\text{Me}^{\text{IV}} + \text{HgCl}_2 = \text{Ar}_3\text{Me} \cdot \text{Cl} + \text{Ar} \cdot \text{HgCl}$ ; II.  $\text{Ar}_3\text{Me} \cdot \text{Cl} + \text{HgCl}_2 = \text{Ar}_2\text{MeCl}_2 + \text{Ar} \cdot \text{HgCl}$ ; III.  $\text{Ar}_2\text{MeCl}_2 + \text{HgCl}_2 = \text{Ar} \cdot \text{MeCl}_3 + \text{Ar} \cdot \text{HgCl}$ ; IV.  $\text{Ar} \cdot \text{MeCl}_3 + \text{HgCl}_2 = \text{MeCl}_4 + \text{Ar} \cdot \text{HgCl}$ , wobei in I, II, III und IV Me = Sn, in I und II Me auch = Pb ist.

So werden vom Zinn die Phenylgruppen stufenweise (oder bei entsprechendem Überschuß an Sublimat auf einmal) abgespalten. Beim leicht löslichen Phenyl-trichlor-stannan und Diphenyl-dichlor-stannan verläuft die Reaktion bei der Siedetemperatur des Alkohols momentan und quantitativ, beim Tetraphenyl-stannan bedeutend langsamer. Bei den verhältnismäßig schwer löslichen Bleiverbindungen treten einige Besonderheiten in den Vordergrund: selbst bei einem Überschuß an Quecksilberchlorid und bei sehr langem Kochen ist die Stufe des Diphenyl-dichlor-plumbans nicht überschreitbar. Die Bildung des noch unbekannten Phenyl-trichlor-plumbans haben auch wir nie beobachtet. Die organischen Verbindungen des 3-wertigen Antimons stehen den zinn-organischen in ihrem Verhalten gegen Sublimat nahe. Sie reagieren beim Sieden des Alkohols augenblicklich, und zwar im allgemeinen im Sinne der für Zinn erwähnten Gleichungen in Form der Typen  $\text{Ar} \cdot \text{SbX}_2$  und  $\text{Ar}_2\text{Sb} \cdot \text{X}^2$ ), doch verläuft in letzterem Falle gleichzeitig teilweise der Oxydationsprozeß: V.  $\text{Ar}_2\text{Sb} \cdot \text{X} + 2 \text{HgCl}_2 = \text{Ar}_2\text{Sb} \cdot \text{XCl}_2 + 2 \text{HgCl}$ . Ein Einfluß der Valenz des Metalls auf die Reaktion macht sich dadurch geltend, daß die Abspaltung des Radikals beim 5-wertigen Antimon überhaupt nicht mehr eintritt. Von allen oben beschriebenen Fällen ist die Bindung des Arsen mit den Radikalen am beständigen; denn weder beim 3-, noch beim 5-wertigen Arsen, weder bei Monoaryl-, noch bei Diarylverbindungen des Arsen werden durch Sublimat in alkohol. Lösung die Radikale abgespalten.

Über Reaktionen dieser Art im alkalischen Medium findet sich in der Literatur nur eine einzige Bemerkung<sup>2)</sup>. Nach unseren Untersuchungen ist die Umsetzung indessen von der Reaktion im neutralen Medium verschieden und ganz allgemein anwendbar. Wir haben gefunden, daß Quecksilberoxyd in wäßrig-alkohol. Alkalilösung in der Regel nach folgenden Gleichungen unter Bildung von Diarylquecksilber reagiert: VI.  $\text{Ar}_2\text{SnO} + \text{HgO} + 2 \text{NaOH} = \text{Ar}_2\text{Hg} + \text{Na}_2\text{SnO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , VII.  $4 \text{Ar} \cdot \text{SbO} + 2 \text{HgO} = 2 \text{Ar}_2\text{Hg} + 2 \text{Sb}_2\text{O}_3$ ; VIII.  $2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{AsO} + \text{HgO} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg} + \text{As}_2\text{O}_3$ ; IX.  $2 \text{Ar}_3 \cdot \text{PbOH} + \text{HgO} = \text{Ar}_2\text{Hg} + 2 \text{Ar}_2\text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$ . Wir führen hier die Gleichungen nur in einzelnen typischen Beispielen an. Die Reaktion geht im allgemeinen ebenso rasch wie im neutralen Medium vor sich, und ihre Geschwindigkeit ist ebenfalls von der Löslichkeit der Ausgangs-

<sup>2)</sup> Bei den Triarylstibinen wurde schon von Michaelis u. Genzken (I. c.) die Bildung von Aryl-quecksilberchlorid unter der Einwirkung von Sublimat festgestellt.

<sup>3)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 272289.

produkte abhängig. Bei der unvermeidlich lange dauernden Reaktion mit Diphenyl-dichlor-plumban erhält man Bleisuperoxyd und Phenyl-quecksilberhydroxyd, was man als Ausnahme einem Nebenprozeß: X.  $(C_6H_5)_2Hg \rightleftharpoons HgO + H_2O = 2 C_6H_5 \cdot HgOH$  zuschreiben darf<sup>4)</sup>. Für die beiden Typen antimon-organischer Verbindungen: Ar.SbO und Ar<sub>2</sub>Sb.OH wird der normale Abspaltungs-Prozeß besonders in letzterem Falle von Oxydations-Reaktionen begleitet: XI. Ar.SbO  $\rightleftharpoons 2 HgO + 2 NaOH = Ar \cdot SbO_3Na_2 \rightleftharpoons Hg_2O + H_2O$  und XII.  $(Ar_2Sb)_2O + 4 HgO + 2 NaOH = 2Ar_2SbO_2Na + 2 Hg_2O + H_2O$ . Die Verbindungen des 5-wertigen Antimons sind gegen Quecksilberoxyd beständig. Von den arsen-organischen Verbindungen reagiert Phenyl-arsinoxyd zu 25–30 % normal (Gleichung VIII), der Rest wird zu Phenyl-arsinsäure oxydiert; beim Diphenylarsinoxyd,  $[(C_6H_5)_2As]_2O$ , tritt ausschließlich der Oxydationsprozeß ein. Bei den 5-wertigen Arsen-verbindungen fehlt die Abspaltungsreaktion. Die Tatsache, daß sich nur im alkalischen Medium die Radikale vom Ar.AsO abspalten, wird dadurch erklärt, daß zuerst gebildetes Arsenigsäure-anhydrid vom Ätzkali in das betreffende Salz verwandelt wird. Die selbst bei einem Überschuß von Quecksilberoxyd stattfindende Bildung von Diarylquecksilber ist mit einer schnelleren Arylierung von in Alkali verhältnismäßig leicht löslichem Aryl-quecksilberhydroxyd (im Vergleich zum Quecksilberoxyd) verbunden. Daß Aryl-quecksilberoxyde im Gegensatz zu den Aryl-quecksilberchloriden als Entarylierungsmittel für metallorganische Verbindungen betrachtet werden können, wurde durch spezielle Versuche bestätigt: XIII.  $C_6H_5 \cdot HgOH + C_6H_5 \cdot SbO + NaOH = (C_6H_5)_2Hg + NaSbO_2 + H_2O$ ; XIV.  $C_6H_5 \cdot HgOH + C_6H_5 \cdot AsO + 2 NaOH = (C_6H_5)_2Hg + Na_2HAsO_3 + H_2O$ ; XV.  $(C_6H_5)_nSnX_4 \cdot n + n C_6H_5 \cdot HgX + 6 NaOH = n(C_6H_5)_2Hg + Na_2SnO_3 + 4 NaX + 3 H_2O$ . Da die quecksilberorganischen Verbindungen vom Typus R.HgX im alkalischen Medium mit Monoarylverbindungen des Zinns, Arsens und Antimons, wie auch mit Diarylverbindungen des Zinns sich sehr einfach, schnell und quantitativ in Verbindungen von Typus R<sub>2</sub>Hg umwandeln, ist diese Reaktion, falls es sich um verschiedene Radikale handelt, nach unseren vorläufigen Versuchen, als neue Methode zur Darstellung von asymmetrischen quecksilberorganischen Verbindungen verwendbar.

Die Umsetzung von Quecksilberchlorid mit Aryl-borsäuren<sup>5)</sup>, Aryl-sulfinsäuren<sup>6)</sup> und Aryl-jodooverbindungen<sup>7)</sup> kann man als Analoga und Einzelfälle des hier beschriebenen, sehr allgemein gültigen Typus von Reaktionen betrachten, welche sich als Mercurierung in erweitertem Sinne dieses Wortes bezeichnen läßt. Von diesem Standpunkte ist es interessant zu bemerken, daß die Verbindungen des 6-wertigen Schwefels (Benzol- und auch Naphthalin-sulfonsäuren) im Gegensatz zu den Aryl-sulfinsäuren, aber parallel mit den betreffenden Antimonverbindungen, Reaktionen dieser Art nicht eingehen.

<sup>4)</sup> Diese Reaktion wurde durch einen Sonderversuch bestätigt; vergl. a. Otto, Journ. prakt. Chem. [2] 1, 179 [1870].

<sup>5)</sup> Michaelis, Becker, B. 15, 182 [1882], 27, 244 [1894]. Man darf vermuten, daß in Gegenwart von Alkali die Reaktion der Aryl-borsäuren mit Quecksilberoxyd bis zum Diarylquecksilber verlaufen wird. <sup>6)</sup> Peters, B. 38, 2567 [1905].

<sup>7)</sup> Nesmejanow u. Makarowa, B. 66, 199 [1933]; Journ. allgem. Chem. (russ.) 2, 257 [1933].

### Beschreibung der Versuche.

Tetraphenyl-stannan und Quecksilberchlorid in Alkohol: 2.71 g (0.01 Mol.)  $HgCl_2$  in 15 ccm Alkohol wurden zu 1.07 g (0.0025 Mol.)  $(C_6H_5)_4Sn$  hinzugefügt; das Gemisch wurde 13 Stdn. gekocht, abgekühlt, abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. So erhält man 2.9 g (94 % d. Th.) reines Phenyl-quecksilberchlorid vom Schmp. 252° (Dreher, Otto: 251°<sup>8</sup>). Im alkohol. Filtrat findet sich praktisch nur Zinntetrachlorid. Nahm man weniger  $HgCl_2$  (z. B. 2 Mol. statt 4 Mol. d. Th.), ohne die Alkohol-Menge zu ändern, so wurde nichtsdestoweniger Phenyl-quecksilberchlorid neben Zinntetrachlorid und unverändertem Tetraphenyl-stannan festgestellt. In überschüssigem Lösungsmittel (genügend, um fast alles Tetraphenyl-stannan in Lösung zu bringen) verläuft die Reaktion etwas anders: Zu 2.13 g (0.005 Mol.)  $(C_6H_5)_4Sn$  in 400 ccm siedendem Alkohol wurden innerhalb 1.5 Stdn. 0.005 Mol.  $HgCl_2$  in 15 ccm Alkohol zugetropft, der Alkohol dann abdestilliert (bis auf 10 ccm) und das ausgeschiedene Phenyl-quecksilberchlorid (2.9 g) abgesaugt. Im Filtrat (zur Trockne eingedampft und in Äther gelöst) waren durch Ausfällen mit 5-n. Natronlauge 1.01 g Diphenylstannan und im alkalischen Filtrat im Gemisch 0.15 g Phenyl-stannonsäure mit Zinnsäure nachweisbar. Aus der ätherischen Schicht wurden nach dem Ansäuern mit Bromwasserstoffsäure und Einengen der Lösung 0.2 g Triphenyl-bromstannan, nach dem Umlösen aus Äther Schmp. 119—120° (Chambers, Scherer: 120.5°<sup>9</sup>) ausgeschieden.

Diphenyl-dichlor-stannan und Quecksilberchlorid in Alkohol: 1.72 g (0.005 Mol.)  $(C_6H_5)_2SnCl_2$ <sup>10</sup> wurden in 10 ccm kochendem Alkohol gelöst und mit einer kochenden Lösung von 2.71 g (0.01 Mol.) Sublimat in 10 ccm Alkohol vermischt. Ein sofort ausfallender weißer Niederschlag wurde wie gewöhnlich verarbeitet. Durch seinen Schmp. 252° wurde er als Phenyl-quecksilberchlorid erkannt. Ausbeute 90 % d. Th. Im Filtrat befand sich Zinntetrachlorid. Bei Umsetzung äquivalenter Mengen von Diphenyl-dichlor-stannan und Quecksilberchlorid unter den obenerwähnten Bedingungen erhält man in theoretischer Menge Phenyl-quecksilberchlorid und Phenyl-trichlor-stannan im Gemisch mit Zinntetrachlorid.

Phenyl-trichlor-stannan und Quecksilberchlorid in Alkohol: Nach dem Zusammengießen von 1.51 g (0.005 Mol.)  $C_6H_5.SnCl_3$ <sup>11</sup> in 5 ccm Alkohol und 1.35 g (0.005 Mol.)  $HgCl_2$  in 10 ccm Alkohol kann man nach 5 Min. langem Kochen im Niederschlag 1.3 g (83 % d. Th.) Phenyl-quecksilberchlorid und im Filtrat nach dem Absaugen Zinntetrachlorid nachweisen.

Diphenylstannan und Quecksilberoxyd im alkalischen Medium: Zu 30 ccm siedender wäßriger 5-n. Natronlauge wurden 1.72 g (0.005 Mol.) Diphenyl-dichlor-stannan in 10 ccm Alkohol zugegeben. Es erscheint ein weißer Niederschlag von Diphenylstannan. Unter fortdauerndem Sieden wurde eine heiße Lösung von 1.35 g (0.005 Mol.)  $HgCl_2$  in 8 ccm Alkohol eingegossen. Das sofort sich bildende gelbe Quecksilberoxyd war im Laufe von 5—6 Sek. rein weiß geworden. Nach 1 Min. wurde das Gemisch abgekühlt, mit 30 ccm Wasser vermischt, abgesaugt, der Niederschlag mit Wasser

<sup>8</sup>) Dreher, Otto, A. 154, 112 [1870].

<sup>9</sup>) Journ. Amer. chem. Soc. 48, 1054 [1926].

<sup>10</sup>) K. A. Kozeschkow, B. 62, 996 [1929].

<sup>11</sup>) K. A. Kozeschkow, l. c.

gewaschen und getrocknet. Er wog 1.7 g und stellte in theoretischer Ausbeute fast reines Diphenylquecksilber dar. Nach 1-maligem Umlösen aus Alkohol: Schmp. 125° (Hein, Wagler, Retter: 125°<sup>12)</sup>.

Phenyl-stannonsäure und Quecksilberoxyd im alkalischen Medium: Zu einer siedenden Lösung von 1.59 g (0.005 Mol.)  $C_6H_5\cdot SnCl_3$  in 10 ccm wäßriger 5-n. Natronlauge wurde eine heiße Lösung von 0.7 g (0.0025 Mol.)  $HgCl_2$  in 10 ccm Alkohol hinzugefügt. In weniger als 1 Min. wurde das anfangs entstehende Quecksilberoxyd in einen weißen Niederschlag von Diphenylquecksilber verwandelt: Nach dem Aufarbeiten wie im vorhergehenden Fall 0.8 g (= 90 % d. Th.) vom Schmp. 125°.

Tetraphenyl-plumban und Quecksilberchlorid in Alkohol: 0.51 g (0.001 Mol.)  $(C_6H_5)_4Pb$  wurden mit 1.1 g (0.004 Mol.)  $HgCl_2$ , in 25 ccm Alkohol gelöst, vermischt und 3 Stdn. gekocht; dann wurde der Alkohol bis auf 10 ccm abdestilliert, der Niederschlag abgesaugt und mit 10 ccm Alkohol gewaschen. Er wog 1 g und stellte ein Gemisch von Phenyl-quecksilberchlorid (0.6 g) und Diphenyl-dichlor-plumban (0.4 g) dar, das mittels Benzols getrennt werden konnte. Quecksilberchlorid spaltet mithin im neutralen Medium vom Tetraphenyl-plumban nur zwei Phenylgruppen ab.

Als 0.51 g (0.001 Mol.)  $(C_6H_5)_4Pb$  mit 120 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt wurden, ging der größte Teil in Lösung. Unter fortwährendem Kochen wurde dann im Laufe von 2 Stdn. 0.27 g (0.001 Mol.)  $HgCl_2$  (in 30 ccm Alkohol) zugegeben. Nach dem Eintragen des letzten Anteils der Quecksilberlösung ist nach 10 Min. kein Sublimat mehr nachweisbar. Man kocht noch 1 Stde., engt dann die Lösung ein und kühlte ab. Der krystallinische Niederschlag (0.75 g) besteht aus Phenyl-quecksilberchlorid (Schmp. 252°) und Triphenyl-chlor-plumban (Schmp. 205°; Grüttnner<sup>13)</sup>: 204—206°).

Triphenyl-chlor-plumban und Quecksilberchlorid in Alkohol: Zu 0.7 g  $(C_6H_5)_3PbCl$  in 30 ccm siedendem Alkohol wurden 0.8 g  $HgCl_2$  in 15 ccm Alkohol unter Kochen zugegeben (auf 1 Mol. Bleiverbindung 2 Mol. Sublimat). Der in einigen Sekunden gebildete Niederschlag wurde (nach dem Einengen bis auf 3 ccm) abgesaugt. Im Filtrat ist eine Hälfte der in Arbeit genommenen Menge  $HgCl_2$  nachweisbar. Der Niederschlag (1.12 g) wurde mit Hilfe von siedendem Benzol in annähernd gleiche Teile Diphenyl-dichlor-plumban (89 % d. Th.) und Phenyl-quecksilberchlorid zerlegt.

Diphenyl-dichlor-plumban und Quecksilberchlorid in Alkohol: 0.5 g  $(C_6H_5)_2PbCl_2$  wurden mit einem großen Überschuß an  $HgCl_2$  (1 g in 20 ccm Alkohol) vermischt. Nach 3-stdg. Kochen und Absaugen erwies sich der Niederschlag als ganz unverändertes Diphenyl-dichlor-plumban; erst nach 12-stdg. Kochen mit frischer überschüssiger Sublimat-Lösung erhält man eine sehr kleine Menge Phenyl-quecksilberchlorid. Aus dem Diphenyl-dichlor-plumban sind mithin die Phenylgruppen nur schwierig abspaltbar.

Tetraphenyl-plumban und Quecksilberoxyd im alkalischen Medium: 0.51 g (0.001 Mol.)  $(C_6H_5)_4Pb$  wurden in 20 ccm siedender wäßriger 5-n. Natronlauge eingetragen und dazu 1.1 g (0.004 Mol.) Sublimat in Lösung zugesetzt. Nach 14-stdg. Kochen waren nur Spuren Phenyl-queck-

<sup>12)</sup> Hein, Wagler, Retter, B. 58, 1499 [1925].

<sup>13)</sup> B. 51, 1298 [1918].

silberhydroxyd nachweisbar und das Tetraphenyl-plumban demnach großenteils unverändert geblieben.

Triphenyl-chlor-plumban und Quecksilberoxyd im alkalischen Medium: 1.57 g (0.0033 Mol.)  $(C_6H_5)_3PbCl$  wurden in 40 ccm siedendem Alkohol gelöst, 10 ccm 5-n. wäßrige Natronlauge hinzugegossen und 2.7 g (0.01 Mol.) Sublimat, in 5 ccm Alkohol gelöst, hinzugefügt. In diesem Falle verschwindet die gelbe Farbe des Quecksilberoxyds nicht so schnell, wie bei der entsprechenden Zinnverbindung. Nach 20 Min. ist der Niederschlag jedoch ganz weiß geworden. Als Reaktionsprodukte sind 0.55 g (93 % d. Th.) Diphenylquecksilber (Schmp. 125°) und 1.33 g (84 % d. Th.) Diphenyl-dichlor-plumban nachzuweisen.

Diphenyl-dichlor-plumban und Quecksilberoxyd im alkalischen Medium: 1.3 g (0.03 Mol.) von  $(C_6H_5)_2PbCl_2$ , in 15 ccm 5-n. wäßriger Natronlauge bis zum Sieden erhitzt, gaben bei der Umsetzung mit 1.7 g (etwas mehr als 0.06 Mol.) alkohol. (15 ccm) Sublimat-Lösung nach 14-stdg. Kochen und nach dem Ansäuern von Filtrat und Waschwasser mit HCl 1.6 g (85 % d. Th.) Phenyl-quecksilberchlorid neben Bleisuperoxyd.

Phenyl-dichlor-arsin und Quecksilberchlorid in Alkohol: 2.23 g (0.01 Mol.)  $C_6H_5\cdot AsCl_2$  in 20 ccm Alkohol wurden mit einer Lösung von 2.7 g (0.01 Mol.) Sublimat in 10 ccm Alkohol 12 Stdn. gekocht. Es war keine Phenyl-Abspaltung zu konstatieren.

Phenyl-arsenoxyd und Quecksilberoxyd im alkalischen Medium: 3.36 g (0.02 Mol.)  $C_6H_5\cdot AsO$  wurden, in 10 ccm Alkohol gelöst, mit einer heißen Lösung von 2.7 g (0.1 Mol.) Sublimat (in 15 ccm Alkohol) zusammengegossen und 15 ccm siedende wäßrige 5-n. Natronlauge hinzugefügt. Man beobachtet dabei Schwärzung und Niederschlags-Bildung. Nach 2 Min. langem Kochen wurden 150 ccm Wasser zugegeben, abgekühlt und abgesaugt. Im Niederschlag fanden sich 0.8 g Diphenylquecksilber (25 % d. Th.) und 1.28 g metall. Quecksilber (entspr. 64 % reduziertem Quecksilberchlorid). Im alkalischen Filtrat konnte man etwas Phenyl-arsinsäure, auch anorganische Arsenverbindungen, nachweisen.

Diphenylarsenoxyd und Quecksilberoxyd im alkalischen Medium: 0.5 g  $[(C_6H_5)_2As]_2O$  wurden in 5 ccm Alkohol gelöst, 1.1 g Sublimat (d. h. 1 Mol. Oxyd auf 4 Mol.  $HgCl_2$ ) in 10 ccm Alkohol hinzugefügt, das Gemisch bis zum Sieden erhitzt und 5 ccm 5-n. wäßrige Natronlauge eingegossen. Es bildet sich sofort ein schwarzer Niederschlag. Man kocht 2 Min. und saugt ab. Im Filtrat erhält man nach dem Lösen, Abkühlen und Ansäuern 0.47 g (84 % d. Th.) Diphenyl-arsinsäure (nach dem Umlösen Schmp. 174°). Der schwarze Niederschlag ist Quecksilberoxydul. Etwaige quecksilber-organische Verbindungen sind nicht nachweisbar. Diphenylarsenoxyd reagiert also mit Quecksilberchlorid in Alkohol nicht.

Phenyl-stibindichlorid und Quecksilberchlorid in Alkohol: 2.7 g (0.01 Mol.)  $C_6H_5\cdot SbCl_2$ , in 15 ccm siedendem Alkohol gelöst, wurden mit 2.7 g (0.01 Mol.) Sublimat in 30 ccm Alkohol vermischt, 5 Min. gekocht, das Gemisch abgekühlt und das ausgefallene Phenyl-quecksilberchlorid (95 % d. Th.) abgesaugt. Aus dem Filtrat scheidet Schwefelwasserstoff orangefarbenes Antimonsulfid ab.

Phenyl-stibinoxyd und Quecksilberoxyd in alkalischer Lösung: 2.13 g (0.01 Mol.)  $C_6H_5\cdot SbO$  wurden mit einer Lösung von 1.36 g

(0.005 Mol.)  $HgCl_2$  in 20 ccm Alkohol vermischt, bis zum Sieden erhitzt und 10 ccm 5-n. wäßrige Natronlauge hinzugefügt. Es zeigte sich sofort eine Graufärbung. Das Kochen wurde noch 2 Min. fortgesetzt; dann wurden 50 ccm Wasser zugegeben, der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Er besteht aus 1.3 g (83 % d. Th.) Diphenylquecksilber und kleinen Mengen Quecksilberoxydul, dessen Anwesenheit mit einem Oxydationsprozeß bis zur Phenyl-stibinsäure verbunden ist. Es ist bemerkenswert, daß bei einem Überschuß von Quecksilberoxyd (z. B. äquivalenten Mengen) sich unter den obenerwähnten Reaktions-Bedingungen Diphenylquecksilber bildet; das überschüssige Quecksilberoxyd bleibt dabei unverändert.

Diphenyl-stibinacetat und Quecksilberchlorid: Zu 1.1 g (0.033 Mol.)  $(C_6H_5)_2Sb.O.CO.CH_3$ , in 15 ccm siedendem Alkohol gelöst, wurde eine siedende Lösung von 1.8 g (0.066 Mol.)  $HgCl_2$  in 15 ccm Alkohol zugegeben. Die entstandene breiartige Masse wurde 5 Min. bis zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten abgesaugt und mit Alkohol extrahiert. Im Rückstand verbleiben 0.4 g Quecksilberchlorür, im Filtrat befinden sich 1.5 g Phenyl-quecksilberchlorid. Es werden mithin 25 % Quecksilberchlorid in Quecksilberchlorür (neben Diphenyl-stibinsäure) und 75 % in Phenyl-quecksilberchlorid verwandelt. Bei Umsetzung derselben Mengen in Anwesenheit von 25 ccm 5-n. heißer Natronlauge wird als einziges organisches Quecksilberprodukt Diphenylquecksilber, neben Quecksilberoxydul (in etwa denselben relativen Mengen), gebildet.

*o*-Anisyl-stibindichlorid und Quecksilberoxyd im alkalischen Medium: 1 g (0.033 Mol.)  $\text{o}-CH_3O.C_6H_4.SbCl_2$  (Schmp. 101°) wurde in 4 ccm Alkohol gelöst, mit der Lösung von 0.45 g Sublimat (0.016 Mol.) in 3 ccm Alkohol vermischt und 5 ccm 5-n. wäßrige Natronlauge, bis zum Sieden erhitzt, eingegossen. Das Gemisch färbt sich sofort schwarz. Es wurde kurz bis zum Sieden erhitzt, mit Wasser ausgefällt und erkalten gelassen. Hierbei scheidet sich ein Öl aus, das bald krystallinisch erstarrt. Nach dem Absaugen und Umlösen des Niederschlags aus Alkohol erhält man Di-*o*-anisylquecksilber vom Schmp. 108° (Michaelis<sup>14)</sup>: 108°) Ausbeute 65 % d. Th. Wie die Bildung von Quecksilberoxydul zeigt, verläuft nebenher eine Oxydation zu *o*-Anisyl-stibinsäure.

*p*-Chlorphenyl-stibindichlorid und Quecksilberchlorid in Alkohol: 0.6 g (0.002 Mol.)  $p\text{-Cl.C}_6H_4.SbCl_2$ , in 5 ccm Alkohol gelöst, wurden mit 0.54 g (0.002 Mol.)  $HgCl_2$  in 10 ccm Alkohol zusammengegossen und 5 Min. bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abgesaugt, gewaschen, getrocknet und aus Aceton umgelöst. Man erhält 0.65 g (93 % d. Th.) *p*-Chlorphenyl-quecksilberchlorid vom Schmp. 240° (Nesmejanow<sup>15)</sup>: 240°).

*p*-Chlorphenyl-stibinoxid und Quecksilberoxyd im alkalischen Medium: Zu den in der Kälte zusammengegossenen Lösungen von 0.27 g (0.001 Mol.)  $HgCl_2$  in 3 ccm Alkohol und 0.6 g (0.002 Mol.)  $p\text{-Cl.C}_6H_4.SbCl_2$  in 4 ccm Alkohol wurden 5 ccm siedender wäßriger 5-n. Natronlauge hinzugefügt; hierbei fällt ein grauweißer Niederschlag aus. Dann wurden 25 ccm Wasser zugefügt, der Niederschlag abgesaugt und mit heißem Aceton

<sup>14)</sup> Michaelis, B. 27, 257 [1894]. <sup>15)</sup> Nesmejanow, B. 62, 1010 [1929].

extrahiert. So erhält man mit 80% d. Th. Ausbeute Di-*p*-chlorphenylquecksilber; Schmp. nach dem Umlösen aus Aceton 242° (Hein, Wagler, Retter<sup>16</sup>): 242°.

**Phenyl-quecksilberhydroxyd und Diphenylstannon im alkalischen Medium:** Beim Kochen von 3.13 g (0.01 Mol.)  $C_6H_5 \cdot HgCl$  mit einer Lösung von 1.72 g (0.005 Mol.)  $(C_6H_5)_2SnCl_2$  in 40 ccm Alkohol tritt keine Reaktion ein. Fügt man jedoch 5 ccm 5-n. wäßriger Natronlauge hinzu und erhitzt bis zum Sieden, so erhält man nach der üblichen Aufarbeitung 3.5 g (quantitative Ausbeute) Diphenylquecksilber (Schmp. 125°).

**Phenyl-quecksilberhydroxyd und Phenyl-stannonsäure im alkalischen Medium:** Beim Kochen von  $C_6H_5 \cdot HgCl$  mit einer alkohol. Lösung von  $C_6H_5 \cdot SnCl_3$  bleibt das Phenyl-quecksilberchlorid unverändert. Erhitzt man jedoch 3.13 g (0.01 Mol.)  $C_6H_5 \cdot HgCl$  mit einer Lösung von 3.03 g (0.01 Mol.)  $C_6H_5 \cdot SnCl_3$  in 30 ccm 5-n. wäßriger Natronlauge bis zum Sieden, so erhält man 3.3 g (93% d. Th.) Diphenylquecksilber (Schmp. 125°).

**Phenyl-quecksilberhydroxyd und Phenyl-arsenoxyd im alkalischen Medium:** Zu 0.6 g  $C_6H_5 \cdot HgCl$  (0.002 Mol.) in 5 ccm 5-n. wäßriger Natronlauge wurde eine Lösung von 0.34 g (0.002 Mol.)  $C_6H_5 \cdot AsO$  in 5 ccm 5-n. wäßriger Natronlauge hinzugeossen und das Gemisch bis zum Sieden erhitzt. Der umgelöste Niederschlag gibt 0.4 g Diphenylquecksilber (56% d. Th.) vom Schmp. 125°.

**Phenyl-quecksilberhydroxyd und Phenyl-stibinoxyd im alkalischen Medium:** Zu 0.8 g (0.0025 Mol.)  $C_6H_5 \cdot HgCl$ , die mit 10 ccm 5-n. wäßriger Natronlauge und 10 ccm Alkohol vermischt und bis zum Sieden erhitzt worden waren, gab man auf einmal 0.6 g (0.0025 Mol.)  $C_6H_5 \cdot SbO$  hinzu. Es trat für einen Augenblick Auflösung ein, dann aber schied sich sofort ein charakteristischer, nadelförmiger Niederschlag von Diphenylquecksilber (Schmp. 125°) ab. Ausbeute 80% d. Th.

## 65. Heinz Ohle, Heinz Erlbach und Herbert Carls: *d*-Gluco-saccharosonsäure, ein Isomeres der Ascorbinsäure, I. Mitteil.: Darstellung und Eigenschaften.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]  
(Eingegangen am 24. Januar 1934.)

Ohle und Wolter<sup>1)</sup> hatten früher beobachtet, daß bei der Verseifung des Methylesters der Glucosonsäure (2-Keto-gluconsäure) mit Natriumcarbonat eine anomale Drehungsänderung stattfindet. Die systematische Untersuchung dieser Reaktion hat nun ergeben, daß, neben der normalen Verseifung, eine z. Umwandlung einhergeht, die zu einer neuen Säure der Formel  $C_6H_8O_6$  führt. Diese ist der etwa zur gleichen Zeit von Szent Györgyi entdeckten Ascorbinsäure (Vitamin C) isomer und außerordentlich ähnlich. Da sie unter ganz analogen Bedingungen gebildet wird wie die Saccharinsäuren aus den Hexosen, hatten wir zunächst eine verzweigte C-Kette vermutet<sup>2)</sup> und ihr den Namen Saccharosonsäure gegeben,

<sup>16</sup>) Hein, Wagler, Retter, B. 58, 1499 [1925].

<sup>1)</sup> B. 63, 852 [1930].

<sup>2)</sup> vergl. Angew. Chem. 45, 709 [1932].