

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

1936, Nr. 9.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

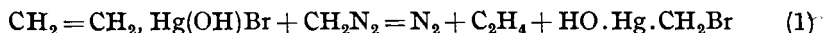
9. September.

368. R. Ch. Freidlina, A. N. Nesmejanow und F. A. Tokarewa: Aus dem Gebiet der organischen Quecksilber-Verbindungen, XIV. Mitteil.¹⁾: Die Reaktion von Äthanol-mercuribromid mit Diazomethan.

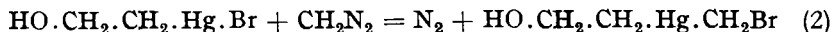
[Aus d. Laborat. für Organometallverbindungen d. Akademie d. Wissenschaften d. U. d. S. S. R., Organ.-chem. Institut, Zelinsky-Abteilung, Moskau.]

(Eingegangen am 10. Juli 1936.)

In der vorigen Mitteilung¹⁾ haben wir einen Versuch beschrieben, der die Auswahl zwischen 2 alternativen Formeln $R^I R^{II} C = CR^{III} R^{IV}$, $Hg(OH)X^2)$ (I.) und $R^I R^{II} C(OH).CR^{III} R^{IV}.Hg.X^3)$ (II.) für die Mercurisalz-Olefin-Additionsprodukte durch die Arylierungsreaktion erlaubt. Diese Reaktion lieferte immer die Verbindungen $R^I R^{II} C(OH).CR^{III} R^{IV}.Hg.Ar$; die Alkanol-mercurihalogenid-Struktur II wurde somit bestätigt. Es schien uns von Interesse, dasselbe Problem auch von anderer Seite zu beleuchten. Diazomethan ist ein Reagens, das mit Verbindungen der I. und II. Struktur ganz verschieden reagieren muß. Man konnte erwarten, daß in I der anorganische Bestandteil, analog der von Hellermann zuerst untersuchten Reaktion⁴⁾, in Brommethyl-mercurihydroxyd übergeführt werden würde. Beim Äthanol-mercuribromid, das wir untersucht haben, sollte folgender Übergang stattfinden:



wobei Äthylen mit Diazomethan Pyrazolin liefern könnte. Die Verbindung von der Struktur II sollte mit Diazomethan im Sinne der Gleichung



in β -Brommethylmercuri-äthanol übergeführt werden. Ganz unerwartet haben wir schon bei den ersten Versuchen die Bildung der Brommethylmercuri-Verbindung festgestellt, die mit dem nach Hellermann dargestellten Brommethyl-mercuribromid identifiziert werden konnte. Als Nebenprodukte fanden wir Quecksilber und Formaldehyd. Äthylen wurde im Laufe der Reaktion quantitativ abgespalten und im Azotometer gesammelt. Formaldehyd entsteht also aus Diazomethan. Man kann sich nach

¹⁾ XIII. Mitteil.: A. N. Nesmejanow u. R. Ch. Freidlina, B. **69**, 1631 [1936].

²⁾ Manchot, A. **420**, 170 [1920].

³⁾ K. A. Hofmann u. Sand, B. **33**, 1340, 1358, 2692 [1900].

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 2859 [1932].

Gleichung (1) vorstellen, daß das intermediär gebildete Brommethyl-mercurihydroxyd sich wie folgt zersetzt: $\text{BrCH}_2\text{.Hg.OH} = \text{Hg} + \text{HBr} + \text{CH}_2\text{O}$. Der dabei entstehende Bromwasserstoff führt ein zweites Molekül des $\text{BrCH}_2\text{.Hg.OH}$ in das stabile Bromid über. Wir haben nachgewiesen, daß $\text{BrCH}_2\text{.HgBr}$ unter Einwirkung von Natronlauge (also $\text{BrCH}_2\text{.Hg.OH}$) wirklich unter quantitativer Quecksilber-Abscheidung und NaBr -Bildung Formaldehyd liefert.

Äthylen-Entwicklung und Quecksilber-Abscheidung beginnen aber erst nach völligem Verdampfen des Äthers, der als Reaktionsmedium dient, viel später also als die Beendigung des ersten Reaktionsstadiums (Stickstoff-Entwicklung). Man könnte vermuten, daß sich dieses erste Stadium im Sinne der Gleichung (2) abspielt und daß ein so gebildetes, nur in Lösung verhältnismäßig stabiles $\text{HO.CH}_2\text{.CH}_2\text{.Hg.CH}_2\text{Br}$ unter Äthylen-Abgabe in $\text{HO.Hg.CH}_2\text{Br}$ übergeht, das sich aber nach dem oben angeführten Schema weiter zersetzt. Die Existenz des angenommenen Zwischenproduktes wurde von uns doppelt bewiesen: Führten wir die Reaktion von Äthanol-mercuribromid mit Diazomethan unter -5° durch und verdunsteten den Äther in der Kälte im Vakuum, so erhielten wir ein Öl, das erst oberhalb 0° unter quantitativer Äthylenabgabe Quecksilber, Brommethyl-mercuribromid und Formaldehyd lieferte. Mit Bromwasserstoffsäure spaltete sie glatt Äthylen ab und wurde quantitativ in Brommethyl-mercuribromid übergeführt.

Das höchst instabile Zwischenprodukt kann man entweder als $\text{HO.CH}_2\text{.CH}_2\text{.Hg.CH}_2\text{Br}$ oder als $\text{CH}_2 = \text{CH}_2\text{, Hg(OH).CH}_2\text{Br}$ formulieren und den Vorgang von der Haupt- oder Nebenvaleanz-Formel aus erklären. Doch ist die Hofmannsche Hauptvalenz-Ansicht, worauf wir schon hingewiesen haben¹⁾, besser begründet.

Beschreibung der Versuche.

I) Einwirkung von Diazomethan auf Äthanol-mercuribromid.

0.1053 g (0.0032 Mol) Bromid wurden zu einer Lösung von 0.2 g (0.0047 Mol) Diazomethan in 10 ccm Äther hinzugefügt. Dabei löste sich die Substanz unter Stickstoff-Entwicklung. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck und Eiskühlung vertrieben. Der Rest stellte ein Öl dar, das unter 0° verhältnismäßig stabil war, bei Zimmertemperatur sich aber völlig unter Äthylen-Abgabe zersetzte. Nach Verdrängung der Luft mit CO_2 wurde die Substanz auf 20° erwärmt und das ausgeschiedene Äthylen ins Azotometer übergeführt. Erhalten 7.5 ccm C_2H_4 (17.5° , 754 mm) = 98% d. Th. Der Rückstand, eine nach Formaldehyd riechende graue Masse, wurde mit Chloroform extrahiert und das Lösungsmittel abdestilliert. Im Destillat haben wir Formaldehyd mit fuchsinschweflicher Säure und mit ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung nachgewiesen. Der Chloroform-Rest, eine weiße, krystallinische Substanz, schmolz nach 2-maligem Umlösen aus Chloroform bei $123\text{--}125^\circ$, Mischprobe mit $\text{BrCH}_2\text{.HgBr}$ bei 123° .

0.1391 g Sbst.: 7.48 ccm 0.1-n. AgNO_3 . — 0.1484 g Sbst.: 0.0931 g HgS .

$\text{BrCH}_2\text{.HgBr}$. Ber. Br 42.68, Hg 53.58.

Gef. „ 42.98, „ 54.08.

0.2141 g Äthanol-mercuribromid wurden zur Untersuchung des öligen Zwischenproduktes mit einem Überschuß an ätherischer Diazomethan-Lösung, wie oben beschrieben, bearbeitet. Nach Entfernung des Äthers wurde die klare, ölige Flüssigkeit mit 5 ccm 60-proz. Bromwasserstoffsäure vermischt. Das entwickelte Äthylen wurde durch einen CO_2 -Strom im Azotometer aufgefangen. Erhalten 15.1 ccm (20° , 757 mm) = 96% d. Th. des ganz durch Bromwasser absorbierten Gases. Das weiße, krystallinische Produkt wurde abgesaugt und aus Chloroform umgelöst. Schmp. und Mischprobe mit $\text{BrCH}_2\cdot\text{HgBr}$ 124.5—125.5°. Es stellt also reines Brommethyl-mercuribromid dar. Ausbeute nach Umkrystallisieren 0.200 g = 82% d. Th.

II) Die Zersetzung von Brommethyl-mercuribromid mit Alkali.

0.6249 g Brommethyl-mercuribromid wurden unter schwachem Erwärmen mit 10 ccm 2-proz. wäßr. Natronlauge behandelt. Nach Abtrennung des abgeschiedenen Quecksilbers (0.3 g = quantitative Abscheidung) wurde in der wäßr. Lösung Formaldehyd nach Romijn und Brom-Ion nach Volhard bestimmt.

Erste Hälfte der Lösung verbrauchte 1.60 ccm 0.1-n. Jod. — Zweite Hälfte verbrauchte 15.84 ccm 0.1-n. AgNO_3 .

Die Reaktion $\text{BrCH}_2\cdot\text{HgBr} + 2\text{NaOH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{Hg} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NaBr}$ soll liefern: 8.01% CH_2O und 42.68% Br'. Gef. CH_2O 0.77, Br' 40.5.

III) Umsetzung von Mercuribromid mit Diazomethan.

2 g Mercuribromid wurden mit einem großen Überschuß ätherischer Diazomethan-Lösung bis zur bleibenden Gelbfärbung der Flüssigkeit behandelt. Nach Beendigung der energisch verlaufenen Reaktion wurde das Lösungsmittel vertrieben und der Äther-Rest aus Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 42—43°. Die Substanz stellt Bis-brommethyl-quecksilber dar und wurde in quantitativer Ausbeute erhalten.

0.1249 g Sbst.: 0.0753 g HgS .

$(\text{BrCH}_2)_2\text{Hg}$. Ber. Hg 51.64. Gef. Hg 51.98.

Bei der Behandlung von 2.4 g (0.0054 Mol) HgBr_2 mit 0.29 g (0.0069 Mol) Diazomethan in 10 ccm Äther blieb der größte Teil des Mercuribromids unverändert. Der Chloroform-Extrakt enthielt nur 0.07 g Brommethyl-mercuribromid, das nach Umlösen bei 123—124° schmolz und mit der Substanz aus dem I. Versuch identisch war.
