

# ÜBER DEN MECHANISMUS DER SYNTHESE METALL- ORGANISCHER VERBINDUNGEN MITTELS DER DIAZONIUM-DOPPELSALZE

O. A. REUTOW  
Lomonosov University, Moscow

(Received 10 January 1957)

**Zusammenfassung**—Es wird die Kinetik der Zersetzung von Doppelsalzen des Typs  $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{SbCl}_4 \cdot p\text{-YC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$  durch Eisenpulver in acetone untersucht. Die Reaktion verläuft unter Bildung von Diaryltrichlorostibinen  $\text{XC}_6\text{H}_4(\text{YC}_6\text{H}_4)\text{SbCl}_3$ . Der Die Substituenten X erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihenfolge:  $\text{O}_3\text{N} < \text{Cl} < \text{H} < \text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ . Die Substituenten Y erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit in der Folge:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} < \text{CH}_3 < \text{H}$ . Die Beständigkeit der Doppelsalze  $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{SbCl}_4 \cdot p\text{-YC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$  in Abhängigkeit vom Charakter der Substituenten X und Y wird untersucht. Die Salze dieses Types werden leicht unter Bildung von  $\text{XC}_6\text{H}_4(\text{YC}_6\text{H}_4)\text{SbCl}_3$  zerlegt. Elektronegative Substituenten X und elektropositive Substituenten Y erhöhen die Beständigkeit der Salze. Elektropositive X und elektronegative Y setzen deren Beständigkeit herab. Es wird die Vermutung ausgesprochen, dass die Umsetzung der Diazoniumdoppelsalze mit Metallpulver die zur Bildung von metallorganischen Verbindungen führt (Nesmejanow-Reaktion), einen heterolytischen Prozess darstellt. Der Zusammenhang zwischen der Reaktion von Nesmejanow und der von Waters wird betrachtet.

**Abstract**—The kinetics of decomposition of double salts  $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{SbCl}_4 \cdot p\text{-YC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$  by powdered iron in acetone was studied. The reaction proceeds with the formation of diaryltrichlorostibine  $\text{XC}_6\text{H}_4(\text{YC}_6\text{H}_4)\text{SbCl}_3$ . The substitutes X increase the rate of reactions in order:  $\text{O}_3 < \text{Cl} < \text{H} < \text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ . The substitutes Y increase the rate of reactions in order:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} < \text{CH}_3 < \text{H}$ . The relationship between the stability of the double salts  $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{SbCl}_4 \cdot \text{YC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$  and the character of substitutes X and Y was studied. The salts of this type decomposed readily to form  $\text{XC}_6\text{H}_4(\text{YC}_6\text{H}_4)\text{SbCl}_3$ . The electronegative substitutes X and electropositive substitutes Y increase the stability of the salts. The electropositive X and electronegative Y decrease the stability of the salts. The mechanisms of the reactions are discussed. The assumption has been made that the decomposition of double diazonium salts by metal powders, leading to the formation of organometallic compounds (the Nesmeyanow reaction) is heterolytic in character. The relationship between the Nesmeyanow reaction and Waters reaction has been discussed.

Im Jahre 1929 stellte A. N. Nesmejanow<sup>1</sup> fest, dass bei der Einwirkung von Metallpulvern auf Diazonium-Doppelsalze metallorganische Verbindungen entstehen:



(p und q sind die Wertigkeiten der Metalle Me und Me')

<sup>1</sup> A. N. Nesmeyanow *Journal der Russischen Physikalisch-Chemischen Gesellschaft* 61, 1393 (1929); *Ber.* 62, 1010 (1929).

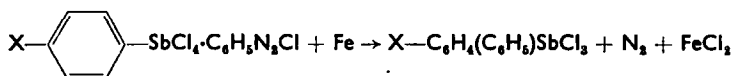
Die Nesmejanow-Reaktion wurde später zu einer Methode der Synthese metallorganischer Verbindungen des Quecksilbers,<sup>2-6</sup> Zinns,<sup>7,8</sup> Bleis,<sup>9,10</sup> Arsens,<sup>11</sup> Antimons,<sup>12-20</sup> Wismuts,<sup>21</sup> und Talliums<sup>22</sup> entwickelt.

Es wird heute allgemein angenommen, dass die Nesmejanow-Reaktion ein homolytischer Prozess ist, der durch das Stadium neutraler Radikale verläuft.

Diese Vorstellungen, hauptsächlich durch die Untersuchungen von W. A. Waters<sup>23</sup> geschaffen, stützen sich auf die Tatsache, dass bei der Nesmejanow-Reaktion solche Nebenprodukte beobachtet wurden, die nur durch Reaktionen neutraler Arylradikale und Chloratome entstehen können (Kohlenwasserstoffe ArH, Lösungsmittel-Chlorierungsprodukte). Die beobachteten Nebenprodukte können jedoch das Resultat homolytischer Nebenreaktionen sein, während die Hauptreaktion, die zur Bildung der metallorganischen Verbindungen führt, auch heterolytisch verlaufen könnte.

Es gelang uns festzustellen,<sup>24</sup> dass die Diazoniumdoppelsalze unter den Bedingungen der Nesmejanow-Reaktion zur Dissoziation fähig sind, wobei freies Aryldiazonium entsteht. Die Zersetzung des Aryldiazoniumchlorides durch ein Metallpulver (oder die thermische Zersetzung), führt zu der Bildung von freien Radikalen, die mit dem Lösungsmittel reagieren. Das ist aber eine Nebenreaktion, die wahrscheinlich in keiner direkten Beziehung zu der Hauptreaktion steht d.h. der Reaktion zwischen dem Diazoniumdoppelsalz und dem Metall, die zur Entstehung der metallorganischen Verbindung führt.

Wir untersuchten die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit gemäss folgender Gleichung vom Charakter des Substituenten "X".<sup>25</sup>



Es stellte sich heraus, dass die Substituenten "X" die Reaktion in dem Masse

<sup>2</sup> A. N. Nesmejanow u. E. I. Kan *J. Russ. Phys. Chem. Ges.* **61**, 1407 (1929); *Ber.* **62**, 1018 (1929).

<sup>3</sup> A. N. Nesmejanow u. I. T. Eskin *Nachr. Acad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss.* **116** (1942).

<sup>4</sup> A. N. Nesmejanow, N. F. Gluschnew, P. F. Epifanski, u. A. I. Flegontow *J. Allg. Chem.* **4**, 713 (1934); *Ber.* **67**, 130 (1934).

<sup>5</sup> A. N. Nesmejanow u. L. G. Makarowa *Z. Allg. Chem.* **1**, 598 (1931).

<sup>6</sup> A. N. Nesmejanow u. I. F. Luzenko *Z. Allg. Chem.* **11**, 382 (1941).

<sup>7</sup> A. N. Nesmejanow, K. A. Kotscheschkow, u. W. A. Klimowa *Ber.* **68**, 1877 (1935); K. A. Kotscheschkow, A. N. Nesmejanow, u. W. A. Klimowa *Z. Allg. Chem.* **6**, 167 (1936).

<sup>8</sup> A. N. Nesmejanow u. L. G. Makarowa *Ber. Acad. Wiss. UdSSR* **87**, 421 (1952).

<sup>9</sup> N. K. Gipp, K. A. Kotscheschkow, u. A. N. Nesmejanow *Z. Allg. Chem.* **7**, 172 (1936).

<sup>10</sup> A. N. Nesmejanow, K. A. Kotscheschkow, u. M. M. Nad *Nachr. Acad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss.* **522** (1945).

<sup>11</sup> O. A. Reutow u. J. G. Bundel *Nachr. Moskauer Staatl. Univ.* **N8**, 85 (1955).

<sup>12</sup> A. N. Nesmejanow u. K. A. Kotscheschkow *Nachr. Acad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss.* **416** (1944).

<sup>13</sup> O. A. Reutow *Ber. Acad. Wiss. UdSSR* **87**, 73 (1952).

<sup>14</sup> O. A. Reutow u. A. Markowskaja *Ber. Acad. Wiss. UdSSR* **98**, 979 (1954).

<sup>15</sup> O. A. Reutow, A. Markowskaja u. A. N. Lowzowa *Ber. Acad. Wiss. UdSSR* **99**, 269 (1954).

<sup>16</sup> A. N. Nesmejanow, O. A. Reutow u. P. G. Knoll *Nachr. Acad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss.* **410** (1954).

<sup>17</sup> O. A. Reutow *Ber. Acad. Wiss. UdSSR* **87**, 991 (1952).

<sup>18</sup> O. A. Reutow u. W. W. Kondratjewa *Z. Allg. Chem.* **24**, 1259 (1954).

<sup>19</sup> A. N. Nesmejanow, O. A. Reutow u. O. A. Ptizina *Ber. Acad. Wiss. UdSSR* **91**, 1341 (1953).

<sup>20</sup> O. A. Reutow u. A. Markowskaja *Ber. Acad. Wiss. UdSSR* **99**, 543 (1954).

<sup>21</sup> T. K. Kosminskaja, M. M. Nad, u. K. A. Kotscheschkow *Z. Allg. Chem.* **16**, 891 (1946).

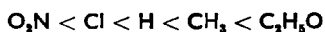
<sup>22</sup> A. N. Nesmejanow u. L. G. Makarowa *Ber. Acad. Wiss. UdSSR* **87**, 417 (1952).

<sup>23</sup> W. A. Waters *The Chemistry of Free Radicals* Oxford 1946 (Moskau, Verlag für ausländ. Lit., 1948, S. 178).

<sup>24</sup> A. Markowskaja *Dtsch. Moskau* (1955).

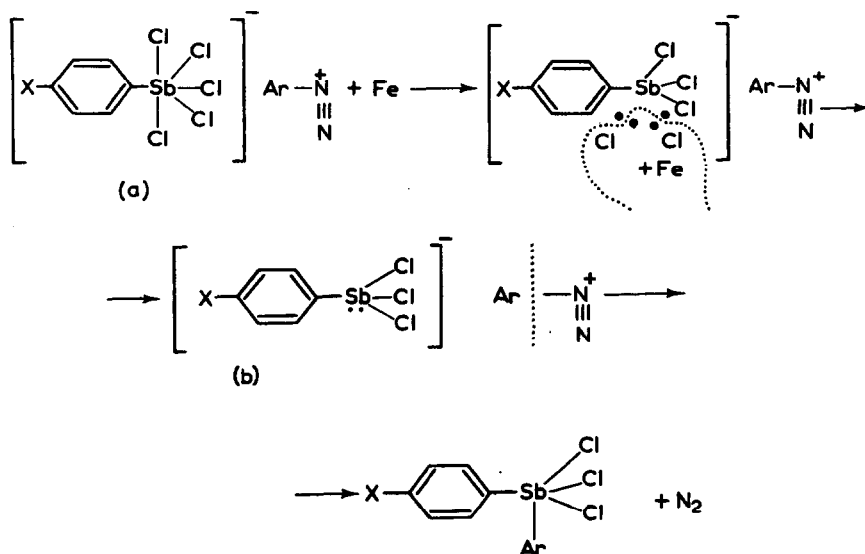
<sup>25</sup> O. A. Reutow, A. Markowskaja, u. P. E. Mardaleischwilli *Ber. Acad. Wiss. UdSSR* **104**, 253 (1955).

beschleunigen, in welchem ihre Elektronenabstossenden Eigenschaften steigen:



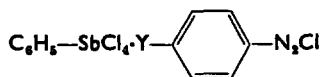
Da die Elektronen-Dichte bei Radikalreaktionen nicht der bestimmende Faktor ist (vergleiche z.B.<sup>26</sup>), so ist eine solche einfache Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den elektronegativen Eigenschaften der Substituenten unverständlich, wenn die Reaktion als eine homolytische aufgefasst wird.

Die beobachtete Abhängigkeit kann aber bei der Annahme eines heterolytischen Charakters der Zersetzung von Diazoniumdoppelsalzen durch das Eisenpulver ihre Erklärung erhalten, z.B. nach folgendem Schema:

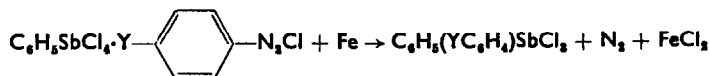


Dabei ist es ganz natürlich, dass die Zersetzung des intermediär gebildeten Doppelsalzes (B) (—die Addition des Aryl-Kations zum freien Elektronenpaar des Antimons) durch die Substituenten I Ordnung beschleunigt und durch die Substituenten II Ordnung verzögert wird.

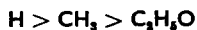
Die Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit der Doppelsalze



vom Charakter des Substituenten Y



ist auch durch die Annahme des heterolytischen Charakters der untersuchten Reaktion erklärbar: mit dem Ansteigen der elektronenabstossenden Eigenschaften der Substituenten fällt die Reaktionsgeschwindigkeit:



<sup>26</sup> D. Hey *Quarterly Reviews* 8, 308 (1954).

In dem Falle, wenn Y-Substituenten II Ordnung sind ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ ), ist das Doppelsalz in der Acetonlösung merklich dissoziiert und bei der Einwirkung von Eisenpulver verlaufen zwei Reaktionen: die Zersetzung des Doppelsalzes und die Zersetzung des freien Aryldiazoniums.

Die im obene Schema als Zwischenprodukte angegebenen Doppelsalze (B)— $\text{ArSbCl}_2 \cdot \text{ArN}_2\text{Cl}$  wurden von uns nach folgender Reaktion hergestellt



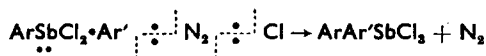
und einer systematischen Untersuchung unterworfen:<sup>27</sup>

Dabei konnten wir feststellen, dass die Beständigkeit dieser Salze verschieden ist und vom Charakter von Ar und Ar' abhängig ist. Folgende Tafel enthält die von uns untersuchten Salze, wobei das Zeichen  $\oplus$  bedeutet, dass das Salz dargestellt wurde, das Zeichen — bedeutet dass das Salz nicht existenzfähig ist.

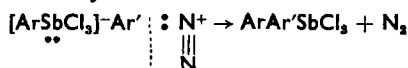
Ausgangsdoppelsalz $\text{Ar}'\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{FeCl}_3$	Ausgangsaryldichlorstibin				$\text{ArSbCl}_2$
	$p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SbCl}_2$	$p\text{-H}_2\text{NO}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{SbCl}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SbCl}_2$	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SbCl}_2$	
$p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{FeCl}_3$	—	—	—	—	—
$m\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{FeCl}_3$	—	—	—	—	—
$p\text{-C}_6\text{H}_5\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{FeCl}_3$	—	—	—	—	—
$p\text{-CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{FeCl}_3$	$\oplus$	—	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{FeCl}_3$	$\oplus$	$\oplus$	$\oplus$	—	—
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{FeCl}_3$	$\oplus$	—	$\oplus$	$\oplus$	$\oplus$
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{FeCl}_3$	$\oplus$	—	$\oplus$	$\oplus$	$\oplus$
$p\text{-C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{FeCl}_3$	—	$\oplus$	$\oplus$	—	—
$p\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{FeCl}_3$	$\oplus$	$\oplus$	$\oplus$	$\oplus$	$\oplus$

Man sieht, dass Substituenten I Ordnung im Radikal der antimonorganischen Verbindung die Beständigkeit der Doppelsalze herabsetzen, die gleichen Substituenten im Diazoniumradikal erhöhen sie. Die Substituenten II Ordnung im Radikal der antimonorganischen Komponente dagegen erhöhen die Beständigkeit, während dieselben Substituenten im Diazoniumradikal sie herabsetzen. Viele Salze,—besonders solche, die einen Substituenten II Ordnung im Diazoniumradikal und einen Substituenten I Ordnung im Radikal der antimonorganischen Komponente enthalten,—sind unbeständig und alle Versuche sie herzustellen schlugen fehl—es trat eine sofortige Zersetzung unter Bildung des Diarylantimontrichlorids ein.

Diese Erscheinung ist unerklärbar, wenn man auf dem heute üblichen Standpunkt über den Radikalcharakter der Zersetzung der Diazoniumdoppelsalze steht:



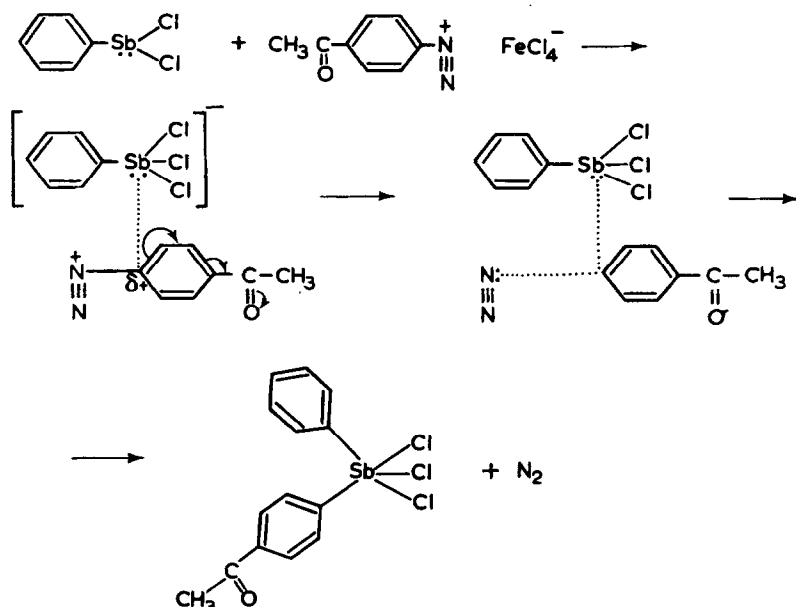
Bei der Annahme des heterolytischen Verlaufs der Reaktion



kann die Abhängigkeit der Beständigkeit von Aryldichlorstibindiazoniumdoppelsalzen von dem Charakter von Ar und Ar' ihre Erklärung erhalten.

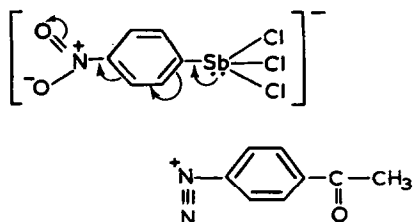
<sup>27</sup> O. A. Reutow u. O. A. Ptizina Ber. Acad. Wiss. UdSSR 102, 291 (1955).

Die Unbeständigkeit von Diazoniumdoppelsalzen mit einem Substituenten II Ordnung im Diazoniumradikal ist durch die Wechselwirkung zwischen dem Anion der antimonorganischen Verbindung und dem Aryldiazoniumkation bedingt. Diese Wechselwirkung kommt dadurch zustande, dass das Antimonatom ein freies Elektronenpaar und das mit dem Stickstoff verbundene Ringkohlenstoffatom eine positive Ladung aufweisen, die durch die elektronenabziehende Wirkung des Substituenten II Ordnung bedingt ist.



Wenn in die Ortho- oder Para-Stellung des Phenyldichlorostibinradikals ein Substituent II Ordnung eingeführt wird, so verschiebt sich das freie Elektronenpaar des Antimon-Atoms zum Benzolring hin.

Dadurch wird die Wechselwirkung des Antimonatoms mit dem Kohlenstoffatom des Diazonium-Radikals geschwächt, was zum Anwachsen der Beständigkeit des Doppelsalzes führt. Das ist wahrscheinlich die Erklärung dafür, dass das  $p$ -Nitrophenyldichlorostibin auch mit solchen Aryldiazohalogeniden beständige Salze gibt, die einen Substituenten II Ordnung enthalten (Acetyl).

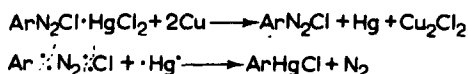


Die angeführten Tatsachen zwingen uns, die Vorstellungen von dem homolytischen Charakter der Synthese metallorganischer Verbindungen mittels der Diazonium

Doppelsalze (—und in erster Linie der Nesmejanow-Reaktion) zu revidieren und die Meinung auszusprechen, dass die Reaktion heterolytisch verläuft.

Betrachten wir nun mehr kurz die Frage des Zusammenhanges der Nesmejanow-Reaktion mit der Waters-Reaktion.

Nach Waters<sup>23</sup> bildet sich im Verlauf der Nesmejanow-Reaktion bei der Reduktion des Doppelsalzes freies Metall, das weiter mit dem Aryldiazoniumhalogenid homolytisch reagiert, z.B. nach folgenden Schema:



Das steht aber im Widerspruch zu einer Anzahl von Tatsachen:

1. Bei der Zersetzung des Diazoniumdoppelsalzes des Sublimats durch Silberpulver bildet sich wie in Falle des Cupferpulvers Phenylmercurichlorid.<sup>28</sup>

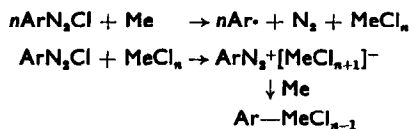


In diesem Falle kann aber die Reaktion nicht durch das Stadium der Bildung von metallischem Quecksilber verlaufen, da das Silber nicht imstande ist, das Quecksilber aus dem Sublimat zu verdrängen. Ganz ähnlich kann die Zersetzung von Diazoniumdoppelsalzen des Zinntetrachlorids, Bleitetrachlorids und Bleidichlorids durch Cupferpulver nicht durch das Stadium des freien Metalls verlaufen,—trotzdem führt die Zersetzung zu Zinn—und Bleiorganischen Verbindungen.

2. Wenn die Nesmejanow-Reaktion durch das Stadium der Bildung des freien Metalls verlaufen würde, müsste sie nur dort anwendbar sein, wo auch die Waters-Reaktion, die in der Wechselwirkung zwischen Aryldiazoniumchloriden und Metallen besteht, zum Ziele führt. In Wirklichkeit können die metallorganischen Verbindungen von Wismut, Tallium und Blei nur bei der Nesmejanow-Reaktion erhalten werden.

3. Die Bildung neuer Metall-Kohlenstoff-Bindungen bei der Zersetzung von Diazonium-Doppelsalzen des Aryldichlorstibins, des Aryltetrachlorstibins und des Diaryltrichlorstibins kann durch die Annahme des intermediären Auftretens von freiem Metall überhaupt nicht erklärt werden. Die Bildung von freiem Metall ist hier völlig ausgeschlossen, dabei sind diese Reaktionen nach ihrem Charakter und den Reaktionsbedingungen mit den Zersetzungsreaktionen der Metallchloriddiazoniumdoppelsalze ganz identisch.

Wenn man, dagegen, annimmt, dass die Waters-Reaktion, völlig oder grösstenteils, durch das Stadium der Doppelsalzbildung verläuft,



so erhalten einige Beobachtungen ihre Erklärung, die bis jetzt unverständlich waren, und zwar:

1. Die Bildung des Arylmerkurichlorids aus  $\text{ArN}_2\text{Cl}$  und Quecksilber verläuft in einer wässrigen Lösung,<sup>29</sup> antimon oder arsen-organische Verbindungen bilden

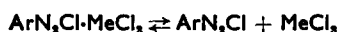
<sup>28</sup> A. N. Nesmejanow *Wiss. Abhandlungen Moskauer Staatl. Univ.* N 3, 291 (1934).

<sup>29</sup> R. McClure u. A. Lowy *J. Amer. Chem. Soc.* 53, 319 (1931).

sich unter diesen Bedingungen aber nicht. Das erklärt sich dadurch, dass  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{AsCl}_3$ , die sich bei der Reaktion zwischen  $\text{ArN}_2\text{Cl}$  und den entsprechenden Metallen bilden,—durch das Wasser hydrolysiert werden und keine Diazoniumdoppelsalze bilden können. Das entsprechende Quecksilber-Salz wird aber nicht hydrolysiert und kann das Doppelsalz mit  $\text{ArN}_2\text{Cl}$  bilden. Dieses Doppelsalz gibt, wie wir zeigen konnten, bei der Zersetzung mit feinverteiltem Quecksilber im wässrigen Medium das Arylmerkurichlorid.

2. Es ist verständlich, warum die metallorganischen Verbindungen von Bi und Tl nur nach der Nesmejanow-Reaktion gebildet werden, die Waters-Reaktion aber versagt.

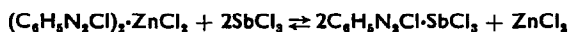
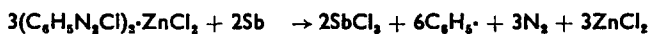
Der Grund dafür ist wahrscheinlich der, dass die Reaktion zwischen  $\text{ArN}_2\text{Cl}$  und Bi oder Tl in der Kälte nicht zustandekommt. Bei erhöhter Temperatur ist, aber, das Gleichgewicht



stark nach rechts verschoben und durch das Metall wird nicht das Diazoniumdoppelsalz zersetzt, sondern das freie Aryldiazoniumhalogenid, und die Reaktion mit diesen Metallen führt nicht zur Bildung metallorganischer Verbindungen.

Es ist auch nicht verwunderlich, dass die Waters-Reaktion nicht zur Bildung von Blei-organischen Verbindungen führt, obwohl  $\text{ArN}_2\text{Cl}$  mit Blei in der Kälte reagiert: nach der Methode von Nesmejanow bilden sich die Pb-organischen Verbindungen auch nur mit winzigen Ausbeuten.

3. Wenn man anstatt des freien Aryldiazoniums die entsprechenden Zinkchlorid-Doppelsalze für die Synthese der Antimonorganischen Verbindungen verwendet,<sup>30</sup> so verläuft die Reaktion, wahrscheinlich, nach folgendem Schema:



Wenn die Synthese Antimon-organische Verbindungen bei der Reaktion zwischen metallischem Sb und den  $\text{ZnCl}_2$ -Diazoniumdoppelsalzen wirklich durch das Stadium der Bildung von einem Antimontrichloriddiazonium-Doppelsalz verläuft, so muss, offensichtlich, die Zersetzung des letzteren Salzes durch das metallische Antimon zu einer höheren Ausbeute von Sb-organischen Verbindungen führen.

Waters berichtet, dass bei der Zersetzung von Zinkchloriddiazoniumdoppelsalzen die Sb-organischen Verbindungen mit einer 26%-Ausbeute erhalten werden, bei der Zersetzung von Antimontrichloriddiazoniumdoppelsalzen—nur mit einer 11%-Ausbeute. Das widerspricht unserer Auffassung.

Die Wiederholung der Versuche von Waters zeigte aber, dass er aus der Reaktionsmasse nur einen Teil der gebildeten Antimonorganischen Verbindungen—nämlich die Triaryldichlorstibine, isolierte. Die von ihm angeführten Zahlen entsprechen darum nicht der Gesamtausbeute der Sb-organischen Verbindungen. In Wirklichkeit bilden sich aus Zinkchloriddiazoniumdoppelsalzen Sb-organische Verbindungen mit einer Ausbeute von 36%, aus Antimontrichloriddiazoniumdoppelsalzen—mit einer Ausbeute von 46%.

<sup>30</sup> F. Makin u. W. Waters *J. Chem. Soc.* 843 (1938).

Diese Resultate stehen mit dem oben angeführten Reaktionschema im Einklang. Auch die von uns beobachtete Tatsache, dass ein Überschuss von  $\text{ZnCl}_2$  die Ausbeuten erniedrigt, ist daraus verständlich.

Zur Nesmejanow-Reaktion zurückkehrend, müssen wir noch darauf hinweisen, dass die Dissoziation der Diazonium-Doppelsalze,



die zur Bildung von freien Aryldiazoniumchlorid führt,—auf die Ausbeuten der metallorganischer Verbindungen ungünstig wirkt. Im Zusammenhang damit kann man verstehen, warum die besten Ausbeuten bei der Nesmejanow-Reaktion gewöhnlich bei der Zersetzung der Doppelsalze in der Kälte erhalten werden.

Da die Substituenten II Ordnung die Dissoziation der Metallchloriddiazoniumdoppelsalze erhöhen, so muss man zur Unterdrückung der Dissoziation (z.B. im Falle der Synthese von Quecksilberorganische Verbindungen) bis auf  $-10-70^\circ$  abkühlen.<sup>4</sup>

Das geschilderte Tatsachenmaterial erlaubt uns die folgenden zwei Annahmen auszusprechen:

1. Die Zersetzung der Diazonium-Doppelsalze von Metallchloriden durch Metallpulver nach Nesmejanow, die zur Bildung von metallorganischen Verbindungen führt,—hat keinen homolytischen, sondern einen heterolytischen Charakter.

2. Die Synthese von metallorganischen Verbindungen bei der Reaktion zwischen Aryldiazoniumchloriden und Metallpulvern nach Waters verläuft durch das Stadium der intermediären Bildung von Metall-Diazonium-Doppelsalzen.