

GÜNTHER DREFAHL und GERHARD LANGBEIN

Untersuchungen über Stilbene, X. Mitteil.¹⁾

DIE MERCURIERUNG DES STILBENS

Aus dem Institut für organische Chemie und Biochemie der Universität Jena
(Eingegangen am 10. November 1956)

Stilben wird bei 130 bis 140° durch Quecksilber(II)-acetat in Eisessig zu einem Gemisch der *o*-, *m*- und *p*-isomeren Acetoxymercuriverbindungen substituiert, die über die Chlormercuriverbindungen voneinander und den begleitenden Polymercurierungsprodukten getrennt werden können.

Versuche zur Darstellung von Stilbenderivaten durch elektrophile Substitution der unsubstituierten Kerne mit klassischen Reaktionen führen im besten Falle zu Ausbeuten von einigen Prozenten, meist aber ausschließlich zur Bildung undefinierbarer polymerer Verbindungen. Die Betrachtung des symmetrischen Diphenyläthylens als eines in seiner Gesamtheit mesomeriefähigen Moleküls führt bei einer Diskussion der Spektren sowohl wie auch bei der Betrachtung des Reaktionsvermögens zu der Folgerung, daß bei Energiezufuhr vor allem die π -Elektronen der Äthylenbrücke ein höheres Niveau erreichen, und somit die Voraussetzungen für eine unter derartigen Bedingungen vorzugsweise ionische Polymerisation geschaffen werden.

Eine Möglichkeit zur elektrophilen Substitution der Phenylreste des Stilbens unter Bildung von *o*-, *m*- und *p*-Acetoxymercuri-stilbenen neben Polymercurierungsprodukten ergibt sich mit guten Ausbeuten bei der Mercurierung des Stilbens mit Quecksilber(II)-acetat in Eisessig. Die Verwendung unpolarer Lösungsmittel und somit die Beeinflussung der Reaktionen in Richtung auf einen mehr homolytischen Verlauf liefert auch bei erhöhten Temperaturen nur geringe Ausbeuten. Andere Lösungsmittel wie Aceton, Acetanhydrid oder Dioxan werden schneller mercuriert als das Stilben und sind somit ungeeignet.

Die Untersuchungen WRIGHTS²⁾ über die Hydroxymercurierung des *trans*-Stilbens oder analoger Verbindungen durch Anlagerung an die Doppelbindung unterscheiden sich dadurch, daß bei derartigen Additionen die Anwesenheit von Katalysatoren, wie Peroxyden oder Bortrifluorid als Elektronenacceptoren, durch die Bildung von Zwischenkomplexen für das Eintreten der Reaktion notwendig sind.

Die Reaktion setzt merklich bei 100° Badtemperatur ein, erfordert jedoch in diesem Falle eine Reaktionsdauer von ca. 10 Stunden. Bei 200° Badtemperatur ist das eingesetzte Quecksilbersalz nach 15 Min. verbraucht. Die optimale Arbeitstemperatur beträgt 130°, bei der die Reaktion in etwa einer Stunde beendet ist. Die Erhöhung der Temperatur bewirkt eine Vergrößerung der Ausbeute an *meta*-Substitutionsprodukten, während das Verhältnis der *ortho*- zur *para*-Verbindung unbeeinflusst bleibt.

Den entscheidenden Einfluß auf die Ausbeute an Monomercuriverbindungen hat das Mol.-Verhältnis Stilben zu Quecksilberacetat. Bei einem äquimolaren Verhältnis bilden sich vorzugsweise Polymercuristilbene, von denen das 4,4'-Diacetoxymercuri-

¹⁾ IX. Mitteil.: G. DREFAHL und H.-J. HENKEL, Z. physik. Chem. 206, 93 [1956].

²⁾ A. RODGMAN und G. F. WRIGHT, J. Amer. chem. Soc. 76, 1382 [1954]; Canad. J. Res., Sect. B, 38, 623 [1956].

stilben isoliert werden kann. Die in geringer Menge entstehenden Monomercuriverbindungen sind nur schwer zu isolieren. Verdoppelt man die Quecksilberacetatkonzentration, so ist keine Monomercuriverbindung mehr isolierbar. Bei einer weiteren Erhöhung der Quecksilbersalzkonzentration steigt die Ausbeute an der 4,4'-Dimercuriverbindung nicht, sondern die Mercurierung greift vorzugsweise an bereits substituierten Ringen an und führt zu einem Gemisch kaum zu definierender Substanzen. Für die gewünschte Darstellung der Monosubstitutionsprodukte muß das Stilben deshalb in größerem Überschuß vorliegen. Wegen erheblicher Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung kann jedoch das Verhältnis Stilben zu Quecksilberacetat 5:1 nicht übersteigen.

Die Aufarbeitung erfolgt zunächst durch Zusatz von Chloroform, wobei sich die Polymercurierungsprodukte abscheiden, aus denen sich das 4,4'-Diacetoxymercuristilben durch fraktionierte Kristallisation abtrennen läßt. Die in Chloroform gelösten, in 4-, 3- und 2-Stellung mercurierten Stilbene werden mit Natriumchlorid in die entsprechenden Chlormercuristilbene umgewandelt und können in der angeführten Reihenfolge aus der Chloroformlösung gewonnen werden.

Zur Festlegung der Substitutionsstellen überführte man die Produkte mit Hilfe von Jod in Chloroform in die entsprechenden Jodstilbene und identifizierte sie mit authentischen Präparaten. 2- und 3-Jodstilben, die noch nicht beschrieben sind, wurden aus den Aminoverbindungen nach Sandmeyer dargestellt.

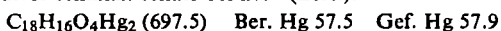
Die Chlormercuristilbene sind sehr stabile kristalline Substanzen, die nach ersten Versuchen das typische Reaktionsvermögen organischer Quecksilberverbindungen zeigen. Da die Grignard-Reaktion in ihren zahlreichen Abwandlungen bei Halogenstilbenen keine verwendbaren Ergebnisse zeigt, wie in langwierigen Versuchen festgestellt wurde, kommt den quecksilberorganischen Verbindungen für die Darstellung anderer metallorganischer Stilbenverbindungen eine besondere Bedeutung zu.

BESCHREIBUNG DER VERSÜCHE

Mercurierung: 9 g Stilben und 3.2 g Quecksilber(II)-acetat werden in 10 ccm Eisessig 1 Stde. bei 140° Badtemperatur gehalten. Beim Abkühlen wird mit 50 ccm Chloroform versetzt, noch einmal aufgeköcht, über Nacht belassen, der Niederschlag abgesaugt und zweimal mit Eisessig-Chloroform gewaschen. Man erhält etwa 100 mg rohes 4,4'-Diacetoxymercuristilben. Die vereinigten Filtrate werden dreimal mit wenig Wasser ausgeschüttelt und die Chloroformphase mit 30 ccm 6-proz. Natriumchlorid-Lösung versetzt, aufgeköcht und 20 Min. intensiv geschüttelt. Beim Abkühlen scheiden sich etwa 2 g Roh-Kristallisat von 4-Chlormercuristilben aus, die abfiltriert und mit Chloroform gewaschen werden. Vom Filtrat wird die Chloroformphase abgetrennt, getrocknet und der nach dem Eindampfen erhaltene Rückstand durch Behandeln mit überhitztem Wasserdampf vom restlichen Stilben befreit. Der verbliebene braune Sirup wird mit der 20-fachen Menge Benzol ausgeköcht und das Filtrat sofort auf $\frac{1}{4}$ seines Volumens eingedampft, wobei ziemlich reines 3-Chlormercuristilben ausfällt und bei 65° abgesaugt wird.

Aus dem Filtrat fällt beim Abkühlen rohes 2-Chlormercuristilben aus, von dem durch Einengen der Mutterlauge eine zweite Fraktion gewonnen wird.

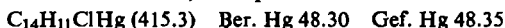
4,4'-Diacetoxymercuristilben: Das Rohprodukt wird zweimal mit der 10-fachen Menge 10-proz. Essigsäure und einmal mit der 10-fachen Menge Dioxan ausgeköcht. Das zurückbleibende weiße Pulver schmilzt scharf bei 273° (Zers.).



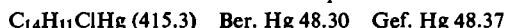
Aus dem Dioxan läßt sich durch Einengen ein weiteres Diacetoxymercuri-stilben vom Schmp. 250° isolieren, dessen Struktur nicht bestimmt wurde.

4-Chlormercuri-stilben: Das Rohprodukt vom Schmp. 285—290° enthält neben dem gewünschten Produkt Dichlormercuristilbene. Beim Schmelzen einer Substanzprobe darf keine Schwarzfärbung eintreten, da in diesem Falle noch Acetoxymercuriverbindungen vorliegen würden, die auf Grund ihrer umgekehrten Löslichkeitsverhältnisse die Aufarbeitung ergebnislos machen würden. Gegebenenfalls muß noch einmal mit Kochsalzlösung und Chloroform nachbehandelt werden.

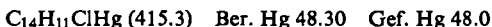
Das Rohprodukt wird zweimal mit 10-proz. Essigsäure, der 3% NaCl zugesetzt sind, ausgekocht, trockengesaugt und danach die Behandlung mit der 5fachen Menge Dioxan zweimal wiederholt. Das zurückbleibende weiße Pulver schmilzt im Bereich 315—320° und ist für präparative Zwecke hinreichend sauber. Zur Analyse wird aus der 40fachen Menge Dioxan umkristallisiert. Weiße Kristalle, Schmp. 321°.



3-Chlormercuri-stilben: Das Rohprodukt vom Schmp. 202—205° ist für präparative Zwecke sauber genug. Zur Analyse wird es aus einem Benzol-Dioxangemisch (10:1) und danach aus Chloroform umkristallisiert. Weiße Nadeln vom Schmp. 207°.



2-Chlormercuri-stilben: Das zwischen 140—160° schmelzende Rohprodukt wird aus großen Mengen Ligroin (Sdp. 110—140°) umkristallisiert. Die erhaltene Fraktion vom Schmp. 150—156° wird zur weiteren Reinigung aus der 50fachen Menge Isopropylalkohol umkristallisiert. Ohne daß der Schmelzpunkt hierbei steigt, erhält man so die Substanz in lebhaft glänzenden Nadeln, die durch weitere Kristallisation in die analysenreine Substanz vom Schmp. 163° übergeführt werden können.



4,4'-Dijod-stilben: 0.75 g 4,4'-Diacetoxymercuri-stilben werden in 14 ccm Chloroform suspendiert und mit 0.55 g Jod versetzt. Nach 24 Stdn. wird vom ausgeschiedenen Quecksilberjodid abgesaugt und die Chloroformlösung mit 20-proz. Kaliumbromidlösung ausgeschüttelt. Die getrocknete Lösung wird eingedampft und der verbleibende Sirup aus Dioxan-Alkohol umkristallisiert. Schmp: 260°, Ausb. 75% d. Th.

Die Substanz zeigt keine Schmelzpunktsdepression mit einer nach Sandmeyer hergestellten Probe vom Schmp. 259°³⁾.

4-Jod-stilben: Nach 24 stdg. Einwirkung von 0.33 g Jod auf 0.43 g 4-Chlormercuri-stilben in 10 ccm Chloroform erhält man beim Aufarbeiten einen Sirup, der aus Alkohol umkristallisiert wird. Schmp. 151°. Ausb. 90% d. Th.

Die Substanz zeigt keine Schmelzpunktsdepression mit einer nach Sandmeyer dargestellten Probe vom Schmp. 151°⁴⁾.

3-Jod-stilben: 1.26 g 3-Chlormercuri-stilben werden in 30 ccm Chloroform mit 0.78 g Jod binnen 48 Stdn. umgesetzt und der nach dem Aufarbeiten erhaltene Sirup aus der 12-fachen Menge Alkohol umkristallisiert. Nach einer weiteren Umkristallisation aus Methanol erhält man die Verbindung in Form stark lichtbrechender Stäbchen vom Schmp. 99°. Ausb. 80% d. Th.



Zur Herstellung der Vergleichssubstanz werden 0.31 g 3-Amino-stilben in 4.7 ccm heißer 1 n HCl gelöst und nach dem Abkühlen mit 0.12 g Natriumnitrit in 0.5 ccm Wasser diazotiert.

³⁾ H. MEYER und A. HOFMANN, Mh. Chem. **38**, 156 [1917].

⁴⁾ P. PFEIFFER, H. SCHMITZ und T. INOUE, J. prakt. Chem. **121**, 76 [1929].

Die farbige Lösung wird nach 15 Min. in das gleiche Volumen 30-proz. *Kaliumjodid*-Lösung eingegossen. Nach 12 Stdn. wird mit Äther extrahiert und dieser durch Ausschütteln mit Natriumhydrogensulfidlösung und mehrmaliges Waschen mit Wasser vom Jod befreit. Nach dem Trocknen und Eindampfen verbleibt ein rotbrauner Sirup, der aus 5 ccm Alkohol umkristallisiert wird. Schmp. 99°, Ausb. 12% d. Th.

Das Gemisch beider Substanzen zeigt keine Schmelzpunktsdepression.

2-Jod-stilben: 0.38 g *2-Chlormercuri-stilben* werden in 2 ccm Chloroform mit 0.23 g *Jod* binnen 48 Stdn. umgesetzt und der nach dem Aufarbeiten erhaltene Sirup aus der 15fachen Menge Methanol umkristallisiert. Die sofort in Form stark lichtbrechender Stäbchen erhaltene reine Substanz schmilzt bei 56°. Aus der Mutterlauge erhält man durch Zusatz von Wasser ein weiteres reines Kristallisat. Ausb. 80% d. Th.

$C_{14}H_{11}J$ (306.2) Ber. J 41.4 Gef. J 40.9

Die Vergleichssubstanz wird dargestellt durch Diazotieren von 1.5 g *2-Amino-stilben* in 25 ccm 1 *n* HCl mit 0.51 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser. Der Ansatz wird einer Lösung von 4 g *Kaliumjodid* in 4 ccm Wasser zugegeben und nach 12 Stdn. mit Äther extrahiert. Nach der Entfernung des Jods wird eingedampft und der erhaltene Sirup aus 10 ccm Methanol umkristallisiert. Die ausgefallenen schmierigen Kristalle lassen sich aus 4 ccm Methanol umkristallisieren. Man erhält so immer noch schwach gelb gefärbte derbe Kristalle vom Schmp. 55–56°. Ausb. 5% d. Th.

Das Gemisch der beiden Substanzen zeigt keine Schmelzpunktsdepression.

GÜNTHER DREFAHL und SIEGFRIED SCHAAF

Untersuchungen über Stilbene, XI. Mitteil.¹⁾

DIE ACETOXYMERCURIERUNG DES TOLANS

Aus dem Institut für organische Chemie und Biochemie der Universität Jena

(Eingegangen am 10. November 1956)

Tolan wird bei 120 bis 140° mit Quecksilber(II)-acetat in Eisessig durch Addition an die Acetylenbrücke in die *cis-trans*-isomeren α -Acetoxy- β -acetoxymercuri-stilbene übergeführt. Diese lassen sich in die entsprechenden isomeren α -Acetoxy- β -jod-stilbene und durch Symmetrierung in die gleiche Dialkylquecksilberverbindung umwandeln.

Die beim Stilben gefundene Möglichkeit zur direkten Substitution der Phenylreste durch Mercurierung sollte auf das Tolan übertragen werden, da auch bei diesem System Polymerisationsreaktionen unter den üblichen Bedingungen einer elektrophilen Substitution bevorzugt ablaufen. Zum Unterschied zur analogen Versuchsdurchführung beim Stilben tritt beim Tolan vorzugsweise *Addition* im Sinne einer Acetoxymercurierung ein. Auch das Stilben kann in beiden isomeren Formen ähnliche Additionsreaktionen eingehen, wie in den Arbeiten von WRIGHT²⁾ gezeigt wird, jedoch bedarf es hierzu insbesondere beim Vorliegen der *trans*-Form langer Reaktionszeiten sowie der Anwesenheit von Katalysatoren. Vergleicht man die sterischen Verhältnisse

¹⁾ X. Mitteil.: G. DREFAHL und G. LANGBEIN, Chem. Ber. **90**, 145 [1957], vorstehend.

²⁾ G. F. WRIGHT und Mitarbb., Canad. J. Res., Sect. B. **28**, 623 [1950].