

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 Natriumhydrogensulfatlösung 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* binnnen 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.



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.<sup>1)</sup>

#### 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  $\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -acetoxymercuri-stilbene übergeführt. Diese lassen sich in die entsprechenden isomeren  $\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -jod-stilbene und durch Symmetrierung in die gleiche Dialkylquecksilverbverbindung 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 WRIGHT<sup>2)</sup> gezeigt wird, jedoch bedarf es hierzu insbesondere beim Vorliegen der *trans*-Form langer Reaktionszeiten sowie der Anwesenheit von Katalysatoren. Vergleicht man die sterischen Verhältnisse

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

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

des Stilbens und des Tolans, so entfällt bei letzterem auf Grund seines gestreckten Baues trotz der stärker verkürzten Bindungsabstände im Bereich der Brücke zwischen beiden Ringen die Annahme einer sterischen Behinderung der Addition. Die Bevorzugung der Additionsreaktion beim Tolan gegenüber dem Stilben ist energetisch nicht zu begründen, da die Ionisierungsspannung des ersten Elektronenüberganges nach den Berechnungen von A. WALSH<sup>3)</sup> beim Acetylen 10% höher liegt als beim Äthylen, womit auch die Erfahrungen eines verlangsamten Ablaufes elektrophiler Additionsreaktionen an die Dreifachbindung übereinstimmen.

Die bei der Acetoxymercurierung des Tolans erhaltenen, wenig stabilen  $\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -acetoxymercuri-stilbene haben wir ohne Zwischenisolierung mit Natriumchlorid in die Chlormercuriverbindung übergeführt und dabei zwei durch ihre Löslichkeiten deutlich unterschiedene Verbindungen vom Schmp. 100 bzw. 141° erhalten. Da beide beim Kochen mit verd. Salzsäure unter Abspaltung von Quecksilberchlorid und Essigsäure über die Enolform Desoxybenzoin (gekennzeichnet als *p*-Nitrophenylhydrazon vom Schmp. 160°) liefern, müssen sie *cis-trans*-Isomere sein. Das Auftreten solcher *cis-trans*-isomerer Additionsprodukte bei Acetylenverbindungen hat vor allem NESMEJANOW<sup>4)</sup> in mehreren Arbeiten beschrieben. Aus Quecksilberacetat und Dimethylacetylen erhielt er neben den *cis-trans*-Isomeren eine dritte Verbindung, die unter Verschiebung der gebildeten Doppelbindung zum Molekülende hin entsteht.

Das Verhältnis der bei einer Acetoxymercurierung des Tolans erhaltenen *cis-trans*-Isomeren ist abhängig von der Reaktionstemperatur, der Konzentration sowie dem Verhältnis Tolan zu Quecksilber(II)-acetat. Mit steigender Temperatur wächst der Anteil an höher schmelzender Verbindung, mit zunehmender Verdünnung in Eisessig sowie auch mit steigendem Überschuß an Tolan entsteht mehr des niedrig schmelzenden Isomeren. Durch Abstimmung der Reaktionsverhältnisse läßt sich der Anteil jeweils eines Isomeren an der Gesamtausbeute auf unter 10% herabdrücken.

Das Auftreten zweier Isomerer bei der Addition an das symmetrische Diphenylacetylen läßt sich durch Annahme eines sterisch ungerichteten Ablaufs der Reaktion erklären oder unter der Annahme einer *cis*-Addition bei gleichzeitiger oder anschließender Umlagerung des gebildeten *cis*-Stilbenderivats zur stabileren *trans*-Form. Diese hinsichtlich des Additionsverlaufs ungewöhnliche Annahme zeigt gute Übereinstimmung mit der gefundenen Abhängigkeit des Isomerenverhältnisses von den Reaktionsbedingungen. Die offene Frage versuchen wir unter Einbeziehung ähnlicher Systeme und analoger Reaktionen z. Zt. kinetisch zu klären.

Die Behandlung der Isomeren mit Jod in Chloroform führt zu den zwei isomeren gelben  $\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -jod-stilbenen vom Schmp. 144 bzw. 105°. Während es nicht gelingt, die  $\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -chlormercuri-stilbene zu isomerisieren, lagert sich das niedriger schmelzende  $\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -jod-stilben beim Kochen mit Jod in Xylool in die höher schmelzende Form um. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um die durch Acetylierung fixierten *cis-trans*-isomeren Enolformen des  $\alpha$ -Jod-desoxybenzoins. Die entsprechende Bromverbindung, allerdings nur eine Form, wurde schon 1871 von

<sup>3)</sup> Quart. Rev. (chem. Soc., London) **2**, 73 [1948].

<sup>4)</sup> A. N. NESMEJANOW und Mitarb., Ber. Akad. Wiss. UdSSR **90**, 383 [1953]; Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim. **1945**, 639 u. a.

H. LIMPRICHT und H. SCHWANERT<sup>5)</sup> in sehr geringer Ausbeute aus dem Tolandibromid isoliert.

Durch Behandlung mit Ammoniak in Benzollösung lassen sich beide  $\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -chlormercuri-stilbene in eine einzige Dialkylquecksilberverbindung vom Schmp. 172° umwandeln.

Die stereochemische Zuordnung und die Umsetzungen dieser  $\alpha,\beta$ -disubstituierten Stilbene werden weiter untersucht.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Darstellung beider  $\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -chlormercuri-stilbene:* 10 g Tolan und 5 g Quecksilber(II)-acetat werden in 40 ccm Eisessig 3 Stdn. im Ölbad auf 120° erhitzt. Nach Vertreiben von 10 ccm Eisessig wird die klare gelbe Lösung mit 50 ccm Chloroform verdünnt, mit 80 ccm 10-proz. Natriumchlorid-Lösung versetzt und 20 Min. unter kräftigem Schütteln gekocht. Danach wird die Chloroformschicht durch Filtration von Quecksilberspuren und Polymerurierungsprodukten befreit, getrocknet und um 30 ccm eingeengt. Zu der siedenden Lösung läßt man 100 ccm Petroläther (Sdp. 100–120°) zutropfen, ohne daß eine Trübung auftreten darf, und stellt zur Kristallisation der isomeren Monomercuriverbindungen in den Eisschrank. Das Filtrat der isolierten Kristallmasse wird eingeengt und abermals zur Kristallisation gebracht. Bei der Umkristallisation aus konzentrierter heißer alkoholischer Lösung scheidet sich das höher schmelzende  $\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -chlormercuri-stilben beim Abkühlen kristallin ab. Aus dem Filtrat erhält man nach dem Einengen die niedriger schmelzende Verbindung in Nadeln. Beide Produkte werden zweimal aus Alkohol umkristallisiert.

*Höher schmelzendes  $\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -chlormercuri-stilben;* Schmp. 141°, Ausb. 2.2 g.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Cl Hg (473.3) Ber. Hg 42.38 Gef. Hg 41.90

*Niedriger schmelzendes  $\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -chlormercuri-stilben;* Schmp. 100°, Ausb. 2 g.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Cl Hg (473.3) Ber. Hg 42.38 Gef. Hg 42.12

*$\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -chlormercuri-stilben, Schmp. 100°:* 20 g Tolan werden mit 12 g Quecksilber(II)-acetat in 150 ccm Eisessig 4 Stdn. auf 130° erhitzt, 100 ccm Eisessig abdestilliert und mit 100 ccm Chloroform und 100 ccm 10-proz. Natriumchlorid-Lösung versetzt. Der filtrierten und getrockneten Chloroformschicht werden 200 ccm Petroläther zugesetzt und darauf 150 ccm Lösungsmittelgemisch abdestilliert. Beim Abkühlen scheiden sich Kristalle ab, die nach der gegebenen Vorschrift aufgearbeitet werden. Schmp. 100°, Ausb. 12 g.

*$\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -chlormercuri-stilben, Schmp. 141°:* 20 g Tolan und 30 g Quecksilber(II)-acetat werden in 200 ccm Eisessig 4 Stdn. auf 130° erhitzt. Danach werden 140 ccm Eisessig abdestilliert und der Ansatz mit 100 ccm Chloroform und 170 ccm 10-proz. Natriumchlorid-Lösung aufgekocht. Von der filtrierten und getrockneten Chloroformphase werden 120 ccm Lösungsmittel abdestilliert und 300 ccm Petroläther in der Hitze zugefügt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 141°, Ausb. 13 g.

*Niedriger schmelzendes  $\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -jod-stilben:* Man läßt die Lösung von 1 g  $\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -chlormercuri-stilben (Schmp. 100°) in 18 ccm Chloroform mit 0.5 g Jod 4 Tage in der Kälte stehen, filtriert das abgeschiedene Quecksilberjodid ab und schüttelt das Chloroform mit 10-proz. Kaliumbromidlösung aus. Nach dem Verdampfen des Chloroforms bleibt ein gelber Sirup, der aus Alkohol bzw. Methanol mehrfach umkristallisiert wird. Gelbe Kristalle vom Schmp. 105°, Ausb. 75% d. Th.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>J (364.2) Ber. C 52.75 H 3.60 J 34.85 Gef. C 52.58 H 3.4 J 34.49

<sup>5)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 4, 380 [1871].

*Höher schmelzendes  $\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -jod-stilben:* 2 g  $\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -chlormercuri-stilben (Schmp. 141°) werden in 15 ccm Chloroform mit 1.3 g Jod gekocht und anschließend mit 25 ccm 10-proz. Kaliumbromidlösung ausgeschüttelt. Die Chloroformphase wird abgetrennt, getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand wird aus Alkohol bzw. Methanol mehrmals umkristallisiert, wobei die Verbindung in gelben Tafeln vom Schmp. 144° erhalten wird. Ausb. 85 % d. Th.



*Umlagerung des Isomeren vom Schmp. 105° in die höher schmelzende Form:* 0.5 g  $\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -jod-stilben vom Schmp. 105° werden mit wenig Jod in 20 ccm Xylol 10 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Entfernen des Xylols i. Vak. wird der dunkle Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 143°, Ausb. 60 % d. Th.

*Symmetrierung der  $\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -chlormercuri-stilbene:* Beide Isomere ergeben ein einheitliches Bis-[ $\beta$ -acetoxy- $\alpha$ , $\beta$ -diphenyl-äthylen]-quecksilber. Man sättigt die klare Lösung von 1 g  $\alpha$ -Acetoxy- $\beta$ -chlormercuri-stilben vom Schmp. 100° bzw. 141° in 10 ccm Benzol mit trockenem Ammoniak. Nach eintägigem Stehenlassen scheiden sich 0.8 g eines krist. Pulvers vom Schmp. 170 bis 172° ab.



MARGOT GOEHRING und KURT NIEDENZU

### Über Phosphor-Stickstoffverbindungen, IV. Mitteil.<sup>1)</sup>

### ZUR KENNTNIS DER REAKTION ZWISCHEN AMMONIAK UND DIPHOSPHORSÄURE-TETRACHLORID

Aus der I. Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg  
(Eingegangen am 21. November 1956)

Diphosphorsäure-tetrachlorid,  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})-\text{O}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ , setzt sich mit trockenem Ammoniak je nach den Reaktionsbedingungen zum Tetramid der Diphosphorsäure,  $(\text{NH}_2)_2\text{P}(\text{O})-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{NH}_2)_2$ , oder zu einer polymeren Substanz der Bruttotformel  $\text{P}_2\text{O}_3\text{N}_3\text{H}_5$  um. Diese kann als ein Amid einer Polymetaphosphorsäure angesehen werden, in dem  $1/4$  der O-Atome durch das isostere NH ersetzt ist. — Nimmt man die Umsetzung in Äther vor, der sehr wenig Wasser enthält, so entsteht neben  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Phosphoroxy-triamid,  $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ , und Diamidophosphorsäure,  $(\text{NH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ . Ist bei der Umsetzung mehr Wasser zugegen, so kann man aus Diphosphorsäure-tetrachlorid und Ammoniak quantitativ das Ammoniumsalz der Diamidophosphorsäure erhalten.

In der II. Mitteil.<sup>2)</sup> hatten wir gezeigt, daß sich durch Umsetzen von Diphosphorsäure-tetrachlorid mit überschüssigem verflüssigtem Ammoniak das Tetramid der Diphosphorsäure (I) herstellen läßt. Diese Substanz entsteht auch, wenn man die Reaktion in absolut trockenem Äther<sup>2)</sup> oder in Chloroform<sup>3)</sup> vornimmt. Enthält der

<sup>1)</sup> III. Mitteil.: M. GOEHRING und K. NIEDENZU, Chem. Ber. 89, 1774 [1956].

<sup>2)</sup> M. GOEHRING und K. NIEDENZU, Chem. Ber. 89, 1771 [1956].

<sup>3)</sup> R. KLEMENT und L. BENEK, Z. anorg. allg. Chem. 287, 12 [1956].