

Untersuchungen über Stilbene XXIV¹⁾

Notiz zur Darstellung von Stilbenyl-quecksilber-verbindungen

Von GÜNTHER DREFAHL und GERHARD STANGE

Inhaltsübersicht

Die Konstitution des 4-Stilbenyl-quecksilber(II)-chlorids wird durch ortsbestimmte Substitution sichergestellt und Darstellung sowie Eigenschaften des Bis-4-stilbenyl-quecksilbers beschrieben.

Wie in langwierigen Versuchen festgestellt werden konnte, zeigt die GRIGNARD-Reaktion bei Halogenstilbenen keine präparativ verwertbaren Ergebnisse²⁾. Aus diesem Grunde lag es nahe, das von G. DREFAHL und G. LANGBEIN³⁾ durch direkte Mercurierung des Stilbens mit Quecksilber(II)-acetat erhaltene 4-Stilbenyl-quecksilber(II)-chlorid konstitutionell sicherzustellen und zur Diaryl-Quecksilberverbindung zu symmetrieren.

Für die ortsbestimmte Substitution mit HgCl_2 stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Die Methode nach W. PETERS⁴⁾, wonach aus Sulfinsäuren und HgCl_2 in Benzol Aryl-quecksilber(II)-chloride erhalten werden können, erwies sich bei der von uns dargestellten 4-Stilbenyl-sulfinsäure als brauchbar. Danach wird in geringen Ausbeuten 4-Stilbenyl-quecksilber-(II)-chlorid erhalten.

Die 4-Stilbenyl-sulfinsäure ist eine äußerst instabile Verbindung, die durch Diazotierung des 4-Amino-stilbens und Reaktion mit SO_2 und GATTERMANN-Kupfer in bekannter Weise erhalten werden kann. Die Reinigung der Säure erfolgt über das Natrium-Salz.

Die Reaktion von A. N. NESMEJANOW⁵⁾, wobei das Diazonium- HgCl_2 -Doppelsalz des 4-Amino-stilbens in Aceton mit GATTERMANN-Kupfer zersetzt wird, verläuft sehr glatt und eindeutig. In beiden Fällen

¹⁾ XXIII. Mitteil. G. DREFAHL u. H. LÜCKERT, J. prakt. Chem. [4] **9**, 305 (1959).

²⁾ C. FIEBACH, Diplomarbeit Jena 1953; G. STANGE, Diplomarbeit Jena 1955.

³⁾ G. DREFAHL u. G. LANGBEIN, Chem. Ber. **90**, 145 (1957).

⁴⁾ W. PETERS, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 2567 (1905).

⁵⁾ A. N. NESMEJANOW, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1010, 1018 (1929).

wird ein 4-Stilbenyl-quecksilber(II)-chlorid erhalten, das mit dem von G. DREFAHL und G. LANGBEIN³⁾ dargestellten identisch ist.

Die Symmetrierung dieser Verbindung gelingt nach A. N. NESMEJANOW, ausgehend vom Diazonium-HgCl₂-Doppelsalz mit Kupferpulver und Ammoniak, gleichfalls nach F. C. WHITMORE⁶⁾ durch Quecksilberhalogenidabspaltung mit komplexbildenden Agenzien (NaJ) aus dem Aryl-quecksilber-halogenid.

Für die Methode nach F. C. WHITMORE war es notwendig, das bisher noch unbekannte 4-Stilbenyl-quecksilber(II)-jodid darzustellen. Diese Verbindung kann bei der direkten Mercurierung des Stilbens und anschließender Umsetzung des 4-Stilbenyl-quecksilber(II)-acetats mit Natriumjodid erhalten werden. Das Jodid ist eine sehr gut kristallisierende, bei 264,5° schmelzende Verbindung, die bedeutend besser löslich ist, als das entsprechende Chlorid.

Die Reaktion nach F. HEIN und K. WAGLER⁷⁾, nach der sich Bis-4-stilbenyl-quecksilber ebenfalls darstellen läßt, beruht auf der Abspaltung von Halogen und Quecksilber aus Aryl-quecksilber-halogeniden mittels metallischem Kupfer unter gereinigtem Stickstoff. Die Umsetzung wird in Pyridin durchgeführt, da sich 4-Stilbenyl-quecksilber-halogenid nur darin löst. Das Ende der Reaktion erkennt man einmal daran, daß sich kein Bis-4-stilbenyl-quecksilber mehr abscheidet, und andererseits Amalgambildung ausbleibt.

Übereinstimmend läßt sich nach den hier angegebenen Verfahren eine Verbindung gewinnen, die bei 280° schmilzt und aus Pyridin. Xylol oder Dioxan umkristallisiert werden kann.

Während die Umsetzung von Bis-4-stilbenyl-quecksilber mit Arylendichloriden, Alkyl- und Aryl-halogeniden und Säurechloriden unter den verschiedensten Bedingungen nicht zu definierten Reaktionsprodukten, außer Stilben, führt, entsteht bei Einwirkung von Chloressigsäure-äthylester bzw. -isopropylester 4-Stilbenyl-quecksilber(II)-chloracetat neben kleineren Mengen metallischen Quecksilbers und Polymerharzen. Die Reaktion ist beim Siedepunkt des Esters in relativ kurzer Zeit beendet, ohne daß es zur Bildung alkylsubstituierter Stilbene kommt, wie es nach M. M. KOTON⁸⁾ zu erwarten wäre.

Beschreibung der Versuche

4-Stilbenyl-sulfinsäure

12,6 g 4-Amino-stilben werden in bekannter Weise diazotiert. In die schwefelsaure Diazoniumsalzlösung wird SO₂ bis zur Sättigung eingeleitet und unter SO₂ langsam

⁶⁾ F. C. WHITMORE u. R. I. SOBatzKI, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1128 (1933).

⁷⁾ F. HEIN u. K. WAGLER, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 1499 (1925).

⁸⁾ M. M. KOTON, J. allg. Chem. **22**, (84) 1139 (1952).

50 g GATTERMANN-Kupfer-Paste eingetragen, wobei starkes Schäumen eintritt. Nach beendeter Stickstoffentwicklung wird abgesaugt und Filtrat sowie Rückstand getrennt ausgeäthert. (Die Hauptmenge der 4-Stilbenyl-sulfinsäure befindet sich im Rückstand.) Durch Schütteln der ätherischen Lösung mit 2 n Sodalösung wird das Natriumsalz der Sulfinsäure abgeschieden. Das Salz wird in 50° warmem Alkohol gelöst, die Sulfinsäure langsam mit verd. Salzsäure gefällt und sofort in Äther aufgenommen. Beim Abdampfen hinterbleibt diese als schwach gelbe, leicht zersetzliche Substanz.

Schmp. 114°, Ausbeute 5%.

4-Stilbenyl-quecksilber(II)-jodid

Das bei der direkten Mercurierung von 36 g Stilben mit 32 g Quecksilber(II)-acetat erhaltene Isomergemisch der Stilbenyl-quecksilber(II)-acetate wird in Chloroform aufgeköcht. Die nach 12stündigem Stehen filtrierte und mit dest. Wasser ausgeschüttelte Lösung wird mit 300 cm³ einer 3proz. NaJ-Lösung 2 Stunden auf dem Wasserbad unter Rühren erhitzt. Das ausfallende weiße Rohprodukt saugt man nach 12 Stunden ab, wäscht mit 30 cm³ CHCl₃, erhitzt zweimal je 15 Minuten mit der 10fachen Menge 10proz. Essigsäure und filtriert die Lösung heiß. Weiße Kristalle vom Schmp. 264,5° (aus Dioxan) Ausbeute 15%.

C₁₄H₁₁JHg (506,8) ber.: C 33,18; H 2,19; Hg 39,59;
gef.: C 32,94; H 2,22; Hg 39,33.

4-Stilbenyl-quecksilber(II)-chlorid

6 g 4-Amino-stilben werden in salzsaurer Lösung diazotiert, die Lösung nötigenfalls durch eine Glasfritte gesaugt, sofort in eine Lösung von 8,5 g HgCl₂ in 100 cm³ konz. Salzsäure und 100 g Eis bei -15° unter Rühren eingegossen. Es scheidet sich sofort ein rotbrauner Niederschlag aus, der abgesaugt und sorgfältig mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet wird. Das Diazonium-HgCl₂-Doppelsalz ist ein rotbraunes, lichtempfindliches Pulver. Ausbeute 85%.

13 g des Doppelsalzes werden mit 15 g GATTERMANN-Kupfer und 60 cm³ Aceton gut geschüttelt, solange die Reaktion energisch vonstatten geht. Nach 12stündigem Stehen wird abgesaugt und mehrfach mit Dioxan extrahiert. Blaßgelbes Pulver vom Schmp. 321°. Ausbeute 45%.

Bis-4-stilbenyl-quecksilber

a) Eine Lösung von 5 g 4-Stilbenyl-quecksilber(II)-jodid in 225 cm³ absol. Pyridin wird unter gereinigtem Stickstoff mit frisch mit Methanol reduziertem und bei 110° getrocknetem Kupfernetz versetzt. Nach kurzer Zeit ist am Kupfer Amalgambildung zu beobachten, wobei gleichzeitig das Pyridin eine gelbe Farbe annimmt. Beim Erwärmen scheidet sich die symmetrische Quecksilberverbindung als weißes Pulver ab. Nach 1/2 Stunde wird in 500 cm³ Wasser eingegossen, nach weiteren 30 Minuten wird abgesaugt, mit Alkohol, Äther gewaschen, getrocknet und aus Pyridin umkristallisiert. Die weiße Substanz vom Schmp. 280° ist luftbeständig. Ausbeute 40%.

C₂₈H₂₂Hg (559,1) ber.: C 60,15; H 3,97; Hg 35,88;
gef.: C 60,39; H 4,16; Hg 35,49.

b) 15 g des wie vorstehend bereiteten Diazonium-HgCl₂-Doppelsalzes werden mit 15 g aktiviertem GATTERMANN-Kupfer und 60 cm³ Aceton gut durchgeschüttelt. Nachdem die erste energische Reaktion beendet ist, werden 60 cm³ 25proz. wäßriges Ammoniak zugegeben. Nach kurzer Zeit schon scheidet sich auf dem Kupfer und an den Gefäß-

wänden eine weiße Substanz ab. Nach einem Tag wird mit Wasser versetzt, abgesaugt und mit Xylol extrahiert.

Schmp. 280°. Ausbeute 41%.

c) 15,3 g 4-Stilbenyl-quecksilber(II)-jodid und 16 g NaJ werden in einem Gemisch aus 50 cm³ absol. Alkohol und 50 cm³ Dimethyl-formamid 15 Stunden bei 78° kräftig gerührt. Nach beendeter Reaktion wird abgesaugt und aus Dioxan umkristallisiert. Die Substanz enthält immer Spuren von Halogen, die durch Erwärmen mit Kupferdraht entfernt werden können.

Schmp. 280°. Ausbeute 90%.

4-Stilbenyl-quecksilber(II)-chloracetat

1 g Bis-4-stilbenyl-quecksilber wird eine Stunde mit 20 cm³ Chloressigsäureäthylester am Rückfluß erhitzt. Die breiartige Masse geht dabei in eine schwachgrüne, klare Lösung über, aus der sich nach 20 Minuten neben Zersetzungsprodukten schwere Kristalle von 4-Stilbenyl-quecksilber(II)-chloracetat ausscheiden, die aus Pyridin umkristallisiert werden. Schmp. 304°. Ausbeute 85% d. Th.

$C_{16}H_{13}O_2ClHg$ (473,4) ber.: C 40,60; H 2,77; Cl 7,49;
gef.: C 40,09; H 2,88; Cl 7,54.

Jena, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. August 1959.