

- [13] L. D. BERGELSON *et al.*, Doklady Akad. Nauk SSSR 143, 111 (1962); Tetrahedron 19, 149 (1963).
 [14] H. TAKAHASHI, K. FUJIRAWA & M. OHTA, Bull. chem. Soc. Japan 35, 1498 (1962).
 [15] F. F. BLICKE & F. LEONARD, J. Amer. chem. Soc. 68, 1934 (1946).
 [16] Organic Syntheses, Coll. Vol. III, 737.
 [17] J. TIROUFLET, Bull. soc. sci. Bretagne, Spéc. No. 26, 7 (1951); W. R. VAUGHAN & S. L. BAIRD, J. Amer. chem. Soc. 68, 1314 (1946); S. BINIECKI *et al.*, Ann. pharm. Franç. 16, 21, 421 (1958); S. N. CHAKRAVARTI & W. H. PERKINS, J. chem. Soc. 1929, 199.

27. Reaktionen des Hexachlordibenzyls

von C. D. Weis

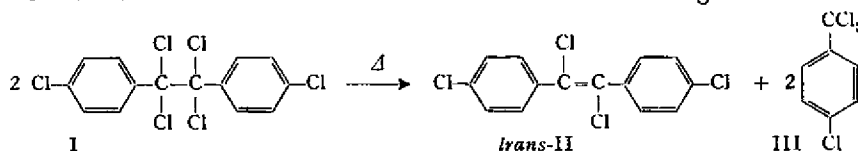
(7. X. 65)

Bei der technisch durchgeführten Chlorierung von 1, 1, 1-Trichlor-2, 2-bis-(4'-chlorphenyl)-äthan (DDT[®])¹ zu 1, 1, 1, 2-Tetrachlor-2, 2-bis-(4'-chlorphenyl)-äthan (Chlor-DDT) ist das Hexachlordibenzyl [1, 1, 2, 2-Tetrachlor-1, 2-bis-(4'-chlorphenyl)-äthan] (I) eines der Begleitprodukte. Seine Bildung kann auf die in den Reaktionsgefässen vorhandenen Metallchloride zurückgeführt werden, welche die Umlagerung des chlorierten DDT's zu Hexachlordibenzyl unter den gegebenen Reaktionsbedingungen katalysieren.

Die durch Eisenchlorid katalysierte Umlagerung von geschmolzenem 1, 1, 1, 2-Tetrachlor-2, 2-bis-(4'-chlorphenyl)-äthan verläuft exotherm [1] und lässt sich bei grösseren Ansätzen schlecht kontrollieren. In geeigneten Lösungsmitteln jedoch gelingt die technische Herstellung des Hexachlordibenzyls in einer durch Metallsalze katalysierten Umlagerung von Chlor-DDT in quantitativer Ausbeute [2].

Pyrolyse. Es ist bekannt, dass bei der Destillation von I das *trans*-1, 2-Dichlor-1, 2-bis-(4'-chlorphenyl)-äthylen (II) (*trans*-Tetrachlorstilben) entsteht [3]. Diese Reaktion wurde genauer untersucht, da ihr Verlauf durch einfache thermische Chlorabspaltung nicht überzeugend erklärt schien.

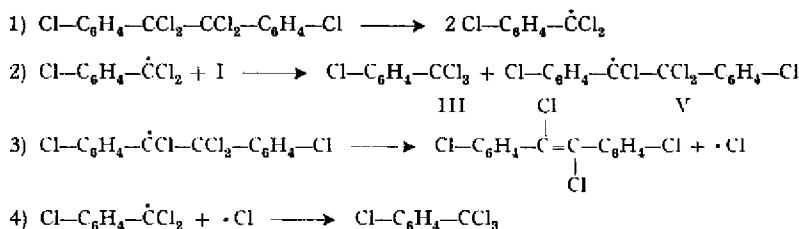
I wird beim Erhitzen auf Temperaturen, die über dem Schmelzpunkt liegen, zu *t*-Chlor-benzotrichlorid (III) und II pyrolysiert. Zur bequemen Trennung der Komponenten führt man die Reaktion bei vermindertem Druck und einer Temperatur aus, bei der die leichter flüchtige Zersetzungs-komponente abdestilliert werden kann, die Flüchtigkeit von I jedoch noch klein ist. Eine weitergehende Zersetzung und die Bildung von nicht destillierbarem Rückstand sind bei diesem Vorgehen gering. Der stöchiometrische Verlauf der Gesamtreaktion ist demnach der folgende:



Die Ausbeute beträgt hierbei 63,4% *trans*-II und 96,8% III.

¹) Der Firma J. R. GEIGY AG, geschützte Marke.

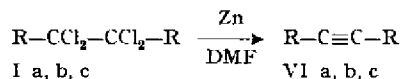
Der einleitende Schritt der Pyrolyse ist die Dissoziation von Hexachlordibenzyl in zwei Dichlor-(4'-chlorphenyl)-methyl-Radikale (1). Diese Art der Radikaldissoziation wird bei Perchlordiphenyl-dichlormethan bereits bei Zimmertemperatur beobachtet [4]. Die gebildeten Radikale reagieren nun mit undissoziiertem Hexachlordibenzyl (2) unter Bildung von 4-Chlor-benzotrichlorid (III) und einem 1,2,2-Trichlor-1,2-bis-(4'-chlorphenyl)-äthyl-Radikal (V), das sich durch Abspaltung eines Chloratoms zu *trans*-Tetrachlorstilben stabilisiert (3). Aus V könnten sich sowohl *cis*- wie *trans*-II bilden, jedoch ist unter den Reaktionsbedingungen die *trans*-Form die stabilere und wird daher als die einzige isoliert.



Die Reaktionskette wird schliesslich durch den Schritt 4) mit der Bildung einer zweiten Molekel III beendet.

Diese Reaktion konnte weder durch Katalysatoren eingeleitet noch bei niedriger Temperatur in einem Lösungsmittel ausgeführt werden.

Acetylderivate. Die vollständige Dehalogenierung des aliphatischen Molekelteiles von Ia erfolgt mit Zinkstaub in siedendem Dimethylformamid (DMF) in exothermer Reaktion und liefert in sehr guter Ausbeute reines Bis-(4'-chlorphenyl)-acetylen (VIa), während bei der Einwirkung von Zink in Äthanol nur eine geringe Menge VIa entsteht [1].



a) R = 4-Chlorphenyl b) R = 3-Chlorphenyl c) R = 4-Fluorphenyl

Diese neue Methode der Dehalogenierung verläuft auch mit den homologen Verbindungen Ib und Ic in guter Ausbeute. Während die Reaktion mit Ia eine exotherme ist, erfordert die Dehalogenierung von Ic mehrere Stunden bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels. Die Reaktion ist eine einfache Methode, um bestimmte kernsubstituierte Diphenylacetylene in guter Ausbeute und in reiner Form herzustellen. Ein Nachteil ist jedoch die im allgemeinen relativ schlechte Zugänglichkeit – mit Ausnahme von Ia – der Ausgangsmaterialien.

Ib wurde durch Dimerisierung von 3-Chlor-benzotrichlorid mit Kupfer in Pyridin nach bekannter Methode [5] hergestellt. 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-bis-(4'-fluorphenyl)-äthan (Ic) wird aus 1,2,2,2-Tetrachlor-1,1-bis-(4'-fluorphenyl)-äthan [6] durch Umlagerung in 1,2-Dichloräthan-Lösung in Gegenwart katalytischer Mengen von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid erhalten.

1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-diphenyläthan liefert unter den oben angegebenen Bedingungen der Dehalogenierung nur das *cis*-1,2-Dichlor-1,2-diphenyläthylen; im

Gegensatz zu *trans*-II, das sich glatt zu der entsprechenden Acetylenverbindung VIa weiter umsetzen lässt, erfolgt hier keine weitere Enthalo-genierung mehr.

Eine ähnliche Methode, die Zink und Zinkchlorid in Dimethylformamid zur vollständigen Dechlorierung chlosubstituierter Äthylene benützt, ist kürzlich beschrieben worden [7]. In Übereinstimmung mit der dort gefundenen bevorzugten Abspaltung von Chlor vor Fluor finden wir 1,1,2,2-Tetrafluor-1,2-bis-(4'-chlorphenyl)-äthan [8] unter den obigen Reaktionsbedingungen stabil. Ebenso liess sich 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-bis-(4'-carbäthoxyphenyl)-äthan [9] nach dieser Methode nicht dechlorieren.

Partielle Dehalogenierung unter Olefinbildung. Wird bei der Dehalogenierung von I an Stelle von Zinkstaub Eisenpulver in siedendem Dimethylformamid verwendet, so tritt in exothermer Reaktion nur eine partielle Dehalogenierung zu einem Gemisch von *cis*- und *trans*-II ein. Die *cis*- und *trans*-Isomeren können auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Petroläther leicht voneinander getrennt werden (*cis*-II ist leicht, *trans*-II schwer löslich). Das *trans*-Isomere kann durch Umkristallisation aus Äthanol leicht schmelzpunktrein erhalten werden, das *cis*-Isomere jedoch erst nach Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid in Benzol-Petroläther; blosses Umkristallisieren liefert ein *cis*-II-Material, das weniger als 3% *trans*-II enthält.

Die sterischen Zuordnungen gründen sich auf die folgenden Befunde: Das Absorptionsspektrum des *trans*-Isomeren ($\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$: 272 nm, $\epsilon = 15100$) zeigt eine allgemeine Verschiebung nach kleineren Wellenlängen, verglichen mit dem des *cis*-Isomeren ($\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{OH}}$: 287 (9970), 234 (22900) nm (ϵ)). Ein ähnliches optisches Verhalten ist auch bei 1,2-dichlor- und 1,2-dialkyl-substituierten Stilbenen beobachtet worden [10]. Bei den an den aliphatischen Kohlenstoffatomen unsubstituierten *cis*- und *trans*-Stilbenen jedoch absorbieren die *trans*-Formen stärker und bei grösseren Wellenlängen als die *cis*-Formen [11].

M. BALLESTER *et al.* [12] erklären dieses anormale spektroskopische Verhalten mit sterischer Hinderung, wobei durch die an die Doppelbindung gebundenen Chloratome die ebene Anordnung der *trans*-Form verhindert wird, diejenige der *cis*-Form jedoch unverändert bleibt. Deshalb sind auch bei *cis*-Stilben und *cis*-1,2-Dichlorstilben nur geringe Verschiebungen in der Lage von λ_{max} und wenig Veränderungen in der Intensität der Absorption zu erwarten.

Die IR.-Spektren von *cis*- und *trans*-II zeigen weitgehende Übereinstimmung; *cis*-II weist zwei zusätzliche Banden bei 8,35 μ (*m*) und 10,27 μ (*m*) auf, wie man es für die weniger symmetrische Verbindung erwartet.

Die NMR.-Spektren von *cis*- und *trans*-II wurden mit denen von *cis*- und *trans*-Stilben und den in ihrer sterischen Zuordnung festgelegten 1,2-Dicyanostilbenen [13]

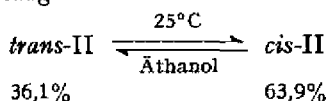
Tabelle 1. NMR.-Spektren von Stilbenen

<i>cis</i> -II	Singulett	= 2,88 in CCl ₄
<i>cis</i> -Stilben	Singulett	= 2,82 in CCl ₄
<i>cis</i> -1,2-Dicyanostilben	Singulett	= 2,40 in DMSO
<i>trans</i> -II	Multipllett	= 2,57 in CCl ₄
<i>trans</i> -Stilben	Multipllett	= 2,60 in CCl ₄
<i>trans</i> -1,2-Dicyanostilben	Multipllett	= 2,39 in DMSO.

verglichen. Man findet in Form und Lage des Signals weitgehende Ähnlichkeit. Tabelle I zeigt die Zusammenstellung der Daten.

Cis-II lagert sich unter dem Einfluss von Ultraviolettstrahlung in *trans*-II um, in Übereinstimmung mit dem Verhalten von 1,2-Dichlorstilben und im Gegensatz zu den in 1,2-Stellung unsubstituierten Stilbenen [14].

Man beobachtet jedoch auch in äthanolischer Lösung eine langsame Umlagerung bzw. Gleichgewichtseinstellung:



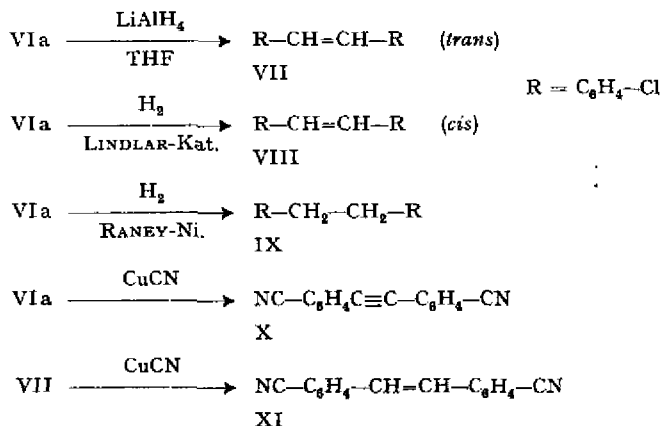
Das würde auch erklären, warum sich das in Äthanol leichter lösliche *cis*-II durch Umkristallisation nicht vollständig reinigen lässt.

Die Ausbeuten an *cis*- und *trans*-II bei verschiedenen Dehalogenierungsmethoden sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II. Ausbeuten an *cis*- und *trans*-II bei verschiedenen Dehalogenierungsmethoden

Methode	Ausbeuten in % an	
	<i>cis</i> -II	<i>trans</i> -II
Eisen in DMF	69	24
Kaliumjodid in DMF	63	35
Kupfer in Pyridin	72	21

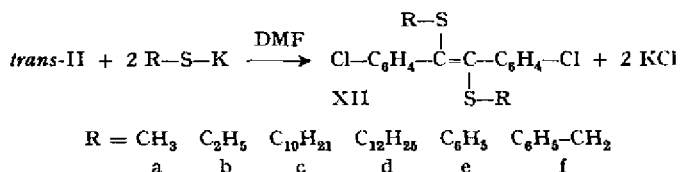
Reaktionen von II und VI. Da bequeme Darstellungsmethoden für II und VI zur Verfügung standen, wurden weitere Reaktionen dieser Verbindungen untersucht. Die Hydrierung von VIa mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran (THF) liefert *trans*-1,2-Bis-(4'-chlorphenyl)-äthylen (VII), Hydrierung mit LINDLAR-Katalysator ergibt *cis*-1,2-Bis-(4'-chlorphenyl)-äthylen (VIII) und die vollständige Hydrierung mit RANEY-Nickel 1,2-Bis-(4'-chlorphenyl)-äthan (IX). Bei der Einwirkung von Kupfer(I)-cyanid auf VIa wird das aromatisch gebundene Chlor durch die Cyanogruppe ersetzt und man erhält in geringer Ausbeute Bis-(4'-cyanophenyl)-



acetylen (X), und aus VII entsteht unter ähnlichen Bedingungen *trans*-1,2-Bis-(4'-cyanophenyl)-äthylene (XI).

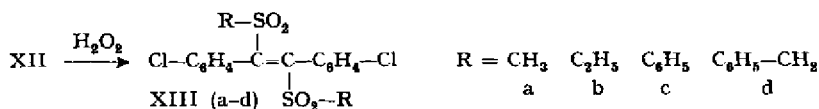
Die Trimerisierung von VIa zum Hexa-(4'-chlorphenyl)-benzol wurde von K. W. HÜBEL beschrieben [15]. Die Reaktivität der Acetylen-Bindung von VIa ist verglichen mit der des Tolans stark herabgesetzt. Zahlreiche Reaktionen, die mit Tolan glatt verlaufen, konnten mit VIa nicht durchgeführt werden. Eine ähnlich verminderte Reaktivität wurde auch bei der Doppelbindung von VII gefunden.

Die aliphatisch gebundenen Chloratome von *trans*-II lassen sich nur durch starke Nucleophile, wie z. B. Thiol-Ionen in Dimethylformamidlösung, ersetzen, und man erhält 1,2-Bis-(4'-chlorphenyl)-1,2-bis-(alkyl, aryl)thio-äthylene (XII).



Cis-II reagiert auch bei mehrstündigem Erhitzen nicht mit Kaliumsalzen von Thiolen. Mit *trans*-II reagieren aliphatische Thiole in guten Ausbeuten, mit den aromatischen jedoch sind die Ausbeuten bescheiden oder die Reaktion tritt nicht ein, wie z. B. mit dem Kaliumsalz des 4-Chlor-thiophenols. Mit Kalium-phtalimid, -cyanid, -phenolat kann bei Rückflusstemperatur von Dimethylformamid keine Umsetzung erzielt werden. Die Verbindungen des Typs XII können auch direkt aus I durch Umsetzung mit 4 Mol Kaliumsalz eines Thiols in Dimethylformamid erhalten werden.

Die Oxydation von XII mit Wasserstoffperoxid liefert die entsprechenden 1,2-Bis-(4'-chlorphenyl)-1,2-bis-(alkyl, aryl)sulfonyl-äthylene (XIII) in guten Ausbeuten.



Experimenteller Teil

Smp. und Sdp. sind unkorrigiert. NMR.-Spektren wurden mit einem VARIAN, Modell A-60, aufgenommen.

1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-bis-(4'-chlorphenyl)-äthan, Hexachlordibenzyl (I) wurde von der GEIGY CHEM. CORP., McIntosh, Alabama, USA, erhalten. Zur Reinigung wurde es aus Chlorbenzol umkristallisiert; Smp. 191–192,5° (Lit.: Smp. 190–192°, 193–194° [1] [16]).

Pyrolyse von I. 100 g (0,257 Mol) I werden in einem Rundkolben, der sich in einem auf 240° erhitzten Ölbad befindet, geschmolzen und die Schmelze mit einem Magnetrührer gerührt. Die Badtemperatur wird langsam auf 275–280° gesteigert und bei 245–253°/80 Torr die Fraktion A abdestilliert. Sobald die Destillation aufhört, wird der im Kolben verbliebene Anteil bei 230–233°/12 Torr (Fraktion B) abdestilliert; dieses Destillat erstarrt kristallin.

Fraktion A: (67,1 g). Nach 24-stdg. Stehen werden durch Filtration 11,5 g ausgeschiedenes I abgetrennt und nach Umkristallisation aus Chloroform identifiziert, Smp. 192° (Misch-Smp.). Die gas-chromatographische Analyse des Filtrates ergibt die folgende Zusammensetzung:

- a) weniger als 0,05% Verbindungen unbekannter Natur
- b) 87,6% 4-Chlor-benzotrichlorid (III)
- c) 9,7% Hexachlordibenzyl (I)
- d) 2,6% *trans*-Tetrachlorstilben (II)

III wird durch seinen Sdp. (247°) und die Identität seines IR.-Spektrums mit dem von authentischem Material charakterisiert. Die anderen Verbindungen werden gas-chromatographisch durch Vergleichsproben identifiziert.

Fraktion B: Die kristalline Masse (20,1 g) wird aus Chloroform umkristallisiert und durch Misch-Smp. 165° [1] und Vergleich des IR.-Spektrums mit dem von authentischem *trans*-II identifiziert. Der Destillationsrückstand (9,3 g) wird in Chloroformlösung an neutralem Aluminiumoxid (WOELM) chromatographiert; es konnte jedoch kein kristallines Produkt erhalten werden. Die Bilanz der Pyrolyse (bezogen auf umgesetztes I) ist:

I 16,8 g; *trans*-II 21,5 g (63,4%); III 47,5 g (96,8%); Rückstand 9,3 g.

trans-1,2-Dichlor-1,2-bis-(4'-chlorphenyl)-äthylen (*trans*-II). 78 g (0,2 Mol) I werden in 320 ml Dimethylformamid durch Erwärmen auf 140° gelöst. Dann entfernt man die Heizquelle und trägt unter starkem Rühren 35 g (0,62 g-Atom) Eisenpulver so ein, dass die Lösung stets in leichtem Sieden bleibt. Anfangs muss die Zugabe des Eisens in kleinen Anteilen erfolgen, da die Reaktion exotherm unter Aufsieden des Lösungsmittels verläuft; später kann rascher eingetragen werden. Darnach hält man die Lösung 15 Min. bei schwachem Rückfluss und filtriert dann von nicht umgesetztem Eisen ab. (Dieses wird in einer pyrophoren Form erhalten und entzündet sich bisweilen auf dem Filter.) Das Filtrat wird in 2 l Wasser gegossen, dem 10 ml konz. Salzsäure zugefügt sind. Man lässt zur Klärung eine Stunde stehen, filtriert 61 g (98%) Kristalle des Gemisches von *cis*- und *trans*-II ab und wäscht sie mit 1 l Wasser aus. Das Rohprodukt wird in einem Kolben 1 Stunde auf 250–260° erhitzt (dabei lagert sich *cis*-II in *trans*-II um) und dann durch Destillation bei 170–173°/3 Torr von kohleartigen Verunreinigungen befreit. Ausbeute: 59 g. Smp. 164–165° (aus Äthanol). Wichtigste Absorptionsbanden im IR.-Spektrum (Nujol, CS₂): 6,29 (m), 6,72 (s), 7,18 (m), 8,50 (m), 9,17 (s), 9,82 (s), 11,60 (s), 11,90 (s), 12,75 μ (s).

C₁₄H₈Cl₄ Ber. C 52,88 H 2,53 Cl 44,41% Mol-Gew. 318,0
Gef. „ 52,95 „ 2,41 „ 44,60% „ 314

cis-1,2-Dichlor-1,2-bis-(4'-chlorphenyl)-äthylen (*cis*-II). Die Dehalogenierung wird ausgeführt, wie es für die Darstellung von *trans*-II beschrieben ist, jedoch mit folgender Änderung in der Aufarbeitung: die filtrierte Dimethylformamid-Lösung kühlt man auf 0° und filtriert 13,5 g *trans*-II (Smp. 166°, aus Äthanol) ab. Das Filtrat gibt man zu 2 l Wasser und filtriert nach einer Stunde 44 g weisse Kristalle ab, die vorwiegend aus *cis*-II bestehen. 20 g des getrockneten Produktes werden in 220 ml Petroläther suspendiert, 15 Min. gerührt und vom Ungelösten abfiltriert. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft und liefert 18,3 g (91,5%) an *cis*-II. Die Gesamtausbeute an *cis*-II in dieser Reaktion ist 63,7%. Aus Methanol erhält man weisse Kristalle, Smp. 85–91° (Lit.: 85–86° [3] [16]). 1,2 g werden in 9 ml Petroläther-Benzol (4:1) gelöst, auf eine Säule von Aluminiumoxid (WOELM, Stufe I) gebracht und mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch eluiert. Es werden Fraktionen von je 20 ml aufgefangen. Die erste Fraktion liefert 0,5 g Prismen, die nach Umkristallisieren aus Methanol bei 85–86° schmelzen. Wichtigste Absorptionsbanden im IR.-Spektrum (Nujol, CS₂): 6,30 (m), 6,72 (m), 7,18 (m), 8,35 (m), 9,18 (s), 9,83 (s), 10,28 (m), 11,50 (s), 11,95 (s), 12,08 (s), 12,70 μ (s).

C₁₄H₈Cl₄ (318,0) Ber. C 52,88 H 2,53 Cl 44,41% Gef. C 53,02 H 2,41 Cl 44,60%

Die nächste Fraktion liefert Kristalle, Smp. 85–86°, während die restlichen Smp. 85–150° aufweisen.

Dehalogenierung von I mit Kupfer in Pyridin. 19,5 g (0,05 Mol) I werden in 50 ml Pyridin suspendiert und auf 80° erwärmt. Man trägt in die Lösung unter Rühren portionsweise 6,8 g (0,10 g-Atom) Kupferpulver ein. Dabei steigt die Temperatur auf 100° an. Man erhitzt zwei Min. zum Sieden, filtriert heiss von nicht umgesetztem Metall ab, giesst das Filtrat in 400 ml Wasser und 140 ml konz. Salzsäure ein und filtriert 15,4 g (97%) Kristalle ab. Man wäscht mit Wasser aus und trocknet. 13,5 g werden in 190 ml Petroläther (60–80°) suspendiert, 10 Min. gerührt und von 2,85 g (21%) ungelöstem *trans*-II abfiltriert, Smp. 165° (aus Äthanol). Verdampfen des Petroläthers liefert 9,75 g (72%) *cis*-II. Beide Fraktionen werden durch ihr IR.-Spektrum und Misch-Smp. mit früher erhaltenen authentischen Verbindungen charakterisiert.

Dehalogenierung von I mit Kaliumjodid in Dimethylformamid. 19,5 g (0,05 Mol) I und 25 g (0,15 Mol) feingepulvertes Kaliumjodid werden in 90 ml Dimethylformamid 4,5 Std. zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Lösung giesst man in 300 ml Wasser ein und entfernt das gebildete Jod durch

Zugabe von Natriumthiosulfatlösung. Filtration liefert 15,2 g (98%) Rohprodukt. Hiervon werden 13,5 g in 170 ml Petroläther 10 Min. bei 25° gerührt. Das unlösliche Material (4,2 g; 31,1%) wird abfiltriert und durch IR.-Spektrum und Misch-Smp. mit authentischem *trans*-II charakterisiert. Die in Petroläther gelöste Fraktion wird zur Trockne verdampft und der Rückstand durch Vergleich mit authentischem *cis*-II identifiziert.

cis-II durch partielle Isomerisierung von *trans*-II in Äthanol. 8 g (0,026 Mol) *trans*-II werden in 350 ml siedendem Äthanol gelöst und die Lösung bei 25° 14 Tage stehengelassen. Die sich beim Abkühlen zunächst ausscheidenden Kristalle von *trans*-II gehen im Verlaufe von einigen Tagen wieder teilweise in Lösung. Man filtriert 2,8 g (36,1%) reines *trans*-II (Smp. 165–166°) ab. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft und liefert 4,95 g (63,9%) *cis*-II, das aus Methanol umkristallisiert Smp. 83–87° zeigt.

Isomerisierung von *cis*-II im UV.-Licht. 3 g *cis*-II werden in 650 ml Cyclohexan gelöst, 50 mg Jod zugegeben und die Lösung 4 Std. mit einer UV.-Lampe (PHILIPS 57205 E, HPR) bestrahlt. Verdampfen des Lösungsmittels liefert *trans*-II, das durch Misch-Smp. 164–166° charakterisiert wird.

3-Chlor-benzotrichlorid. 253 g (2 Mol) 3-Chlortoluol werden auf 150° erwärmt und mit einer UV.-Lampe bestrahlt. Trocken es Chlor wird während 5 Std. eingeleitet unter allmählicher Temperaturerhöhung auf 200°, bis die Gewichtszunahme 206 g (97%) beträgt. Destillation über eine kleine Kolonne liefert 380,1 g (82%) 3-Chlor-benzotrichlorid, Sdp. 120–122°/12 Torr.

$C_7H_4Cl_4$ (229,9) Ber. C 36,57 H 1,75 Cl 61,70% Gef. C 36,40 H 1,73 Cl 61,84%

1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-bis-(3'-chlorphenyl)-äthan (Ib). 60 g (0,154 Mol) 3-Chlor-benzotrichlorid und 200 ml Pyridin werden unter Rühren mit 8,05 g (0,127 g-Atom) Kupferpulver versetzt, so dass die Temperatur 65° nicht übersteigt. Man lässt auf 25° abkühlen und filtriert von dem gebildeten Pyridin-Kupferchlorid-Komplex ab. Zum Filtrat gibt man konz. Salzsäure bis zur sauren Reaktion. Das ausgeschiedene Produkt wird abgesaugt. Nach dem Verrühren mit 200 ml Aceton isoliert man 7 g Kristalle. Der Komplex wird in 500 ml Wasser eingetragen und mit Salzsäure angesäuert. Filtration liefert 18 g Produkt. Gesamtausbeute 25 g (45,3%). Umkristallisation aus Äthanol ergibt weisse Kristalle, Smp. 167,5–169°.

$C_{14}H_8Cl_6$ (212,7) Ber. C 43,24 H 2,07 Cl 54,70% Gef. C 42,85 H 1,77 Cl 55,07%

Bis-(4'-chlorphenyl)-acetylen (VIa). 38,9 g (0,1 Mol) 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-bis-(4'-chlorphenyl)-äthan (Ia) werden in 160 ml Dimethylformamid durch Erwärmen auf 140° gelöst. In die gerührte Lösung trägt man portionenweise innerhalb 8 Min. 22 g (0,337 g-Atom) Zinkstaub ein, so dass die Lösung stets im Sieden bleibt. Nach dem Eintragen von etwa 13 g Zinkstaub lässt die Heftigkeit der Reaktion nach; man trägt den Rest schnell ein und erhitzt die Lösung 25 Min. zum Sieden. Man filtriert heiss von nicht umgesetztem Metall ab und giesst das Filtrat in 800 ml Wasser ein. Filtration und Auswaschen mit Wasser liefern 21,7 g (88%) glänzende Blättchen, Smp. 179–180° (aus Benzol). Lit.: 178–179° [1].

$C_{14}H_8Cl_2$ (247,1) Ber. C 68,05 H 3,26 Cl 28,69% Gef. C 68,24 H 3,26 Cl 28,52%

VIa aus *trans*-II. 6,4 g (0,02 Mol) *trans*-II und 4 g (0,06 g-Atom) Zinkstaub werden in 50 ml Dimethylformamid 60 Min. unter Rückfluss erwärmt. Aufarbeitung wie bei VIa (oben) liefert 4,6 g (92%) VIa, das durch Misch-Smp. 172–174° (aus Benzol) mit dem authentischen Produkt identifiziert wird.

Bis-(3'-chlorphenyl)-acetylen (VIb). 13,5 g (0,035 Mol) 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-bis-(3'-chlorphenyl)-äthan (Ib) werden in 55 ml Dimethylformamid gelöst und die Lösung auf 135–140° erwärmt. Man trägt langsam 7,8 g (0,12 g-Atom) Zinkstaub ein und erhitzt 25 Min. unter Rückfluss. Die heisse Lösung wird von nicht umgesetztem Metall abfiltriert und das Filtrat in 250 ml Wasser gegossen. Die ausgeschiedenen Kristalle (7,9 g; 91,5%) werden abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Umkristallisation aus Äthanol liefert weisse Kristalle, Smp. 81,5°.

$C_{14}H_8Cl_2$ (247,1) Ber. C 68,05 H 3,26 Cl 28,69% Gef. C 68,20 H 3,25 Cl 28,55%

1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-bis-(4'-fluorphenyl)-äthan (Ic). 11,9 g (0,03 Mol) 1,1,2,2-Tetrachlor-1,1-bis-(4'-fluorphenyl)-äthan [6] werden in 20 ml 1,2-Dichloräthan gelöst, mit 0,2 g wasserfreiem Eisen(III)-chlorid versetzt und 5 Min. zum Sieden erhitzt. Filtration der auf 0° abgekühlten Lösung gibt 9,9 g (83,2%) Ic. Umkristallisation aus Äthanol liefert weisse Nadeln, Smp. 129–131°.

$C_{14}H_8Cl_2F_2$ Ber. C 47,24 H 2,27 Cl 39,85 F 10,68%
(356,0) Gef. „ 47,45 „ 2,26 „ 39,75 „ 10,72%

Bis-(4'-fluorphenyl)-acetylen (VIc). 14,2 g (0,04 Mol) 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-bis-(4'-fluorphenyl)-äthan (Ic) und 9 g (0,138 g-Atom) Zinkstaub werden in 70 ml Dimethylformamid 8 Std. unter Rückfluss erhitzt. Man filtriert von nicht umgesetztem Metall ab und giesst das Filtrat in 300 ml Wasser. Filtration liefert 8,4 g (98,6%) weisse Kristalle, Smp. 92–94° (aus Äthanol).

$C_{14}H_8F_8$ (214,2) Ber. C 78,13 H 3,76 F 17,74% Gef. C 78,29 H 3,92 F 17,59%

cis-1,2-Dichlorstilben (VI, R = C₆H₅). 16,5 g (0,05 Mol) 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-diphenyläthan [5] werden in 80 ml Dimethylformamid suspendiert. Unter Rühren werden in die auf 140° erwärmte Lösung 7 g (0,107 g-Atom) Zinkstaub innerhalb 5 Min. eingetragen. Nach beendeter Zugabe des Metalls hält man noch 25 Min. im Sieden, filtriert von nicht umgesetztem Zink ab und giesst das Filtrat in 500 ml Wasser. Die Kristalle (8,3 g; 67%) werden abgesaugt und getrocknet (Roh-Smp. 45–58°). 7,4 g Rohprodukt werden in 35 ml Petroläther (60–80°) suspendiert und das Unlösliche abfiltriert. Reinigung an einer Aluminiumoxidsäule (WOELM, neutral, Stufe I) und Umkristallisation aus Methanol ergeben Kristalle von VI (R = C₆H₅), Smp. 67,0–68,5° (Lit.: 68° [5]).

trans-1,2-Bis-(4'-chlorphenyl)-äthylen (VII). 4,94 g (0,02 Mol) Bis-(4'-chlorphenyl)-acetylen (VIa) und 1,5 g (0,04 Mol) Lithiumaluminiumhydrid werden in 80 ml Tetrahydrofuran 3 Std. unter Rückfluss erhitzt. Man zersetzt das überschüssige Hydrid durch tropfenweise Zugabe von 10 ml Wasser, gefolgt von 4 ml 15-proz. Natriumhydroxidlösung. Filtration und Verdampfen der Lösung im Vakuum liefern 4,85 g (97%) VII. Aus Benzol erhält man weisse Blättchen, Smp. 171–172,5° (Lit.: 168–171° [17]). Das IR.-Spektrum zeigt die für *trans*-Anordnung charakteristische Bande bei 973 cm⁻¹.

$C_{14}H_{10}Cl_2$ (249,1) Ber. C 67,50 H 4,04 Cl 28,46% Gef. C 67,41 H 4,00 Cl 28,62%

cis-1,2-Bis-(4'-chlorphenyl)-äthylen (VIII). 20 g (0,81 Mol) Bis-(4'-chlorphenyl)-acetylen (VIa) werden in 1000 ml Tetrahydrofuran mit LINDLAR-Katalysator bei 20° innerhalb 60 Min. bis zum Stillstand der Wasserstoffaufnahme hydriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand bei 142–144°/4 Torr destilliert. Das ölige Destillat (16,8 g; 84%) erstarrt nach zweitägigem Stehen; Smp. 44°. Das IR.-Spektrum zeigt eine Bande bei 775 cm⁻¹, die der *cis*-*cis* out of plane-Schwingung zugeordnet werden könnte.

$C_{14}H_{10}Cl_2$ (249,1) Ber. C 67,50 H 4,04 Cl 28,46% Gef. C 67,81 H 4,08 Cl 28,88%

1,2-Bis-(4'-chlorphenyl)-äthan (IX). 12,5 g (0,05 Mol) Bis-(4'-chlorphenyl)-acetylen (VIa) werden in 400 ml Tetrahydrofuran gelöst und in Gegenwart von 6 g RANEY-Nickel bei 25° in 120 Min. hydriert. (Wasserstoffaufnahme: 2,10 l, ber. 2,26 l.) Verdampfen des Lösungsmittels liefert 12,4 g (99%) IX. Smp. 98–99° (aus Äthanol) (Lit.: 112° [18]).

Bis-(4'-cyanophenyl)-acetylen (X). 9,88 g (0,04 Mol) Bis-(4'-chlorphenyl)-acetylen (VIa) und 14,0 g (0,156 Mol) Kupfer(I)-cyanid werden in 80 ml N-Methyl-pyrrolidon 22 Std. zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird filtriert und mit 500 ml Wasser verdünnt. Man setzt 25 g Natriumcyanid hinzu, filtriert nach 1 Std. den unlöslichen Niederschlag ab (9,3 g) und wäscht ihn mit Wasser aus. Sublimation des Rohproduktes liefert 4,4 g (48,2%) X, das nach dem Umkristallisieren aus Essigsäure bei 249–252° schmilzt. (Lit.: Smp. 252–255° [19]). Das IR.-Spektrum zeigt CN-Absorption bei 4,48 μ .

trans-1,2-Bis-(4'-cyanophenyl)-äthylen (XI). 14 g (0,04 Mol) *trans*-1,2-Bis-(4'-chlorphenyl)-äthylen (VII) und 10 g (0,04 Mol) Kupfer(I)-cyanid werden in 80 ml N-Methylpyrrolidon suspendiert und 24 Std. zum Rückfluss erhitzt. Die heiss filtrierte Lösung wird in 500 ml Wasser gegossen, filtriert und der Filtrerrückstand mit verdünnter Salpetersäure (1:5) 3 Std. auf dem Dampfbad erwärmt. Man filtriert den unlöslichen Rückstand (9,5 g) ab und extrahiert ihn mit Chloroform im Soxhlet. Das Lösungsmittel wird verdampft und der Rückstand bei 240–270°/3 Torr destilliert: 6,7 g (73%). Umkristallisation aus Methylcellosolve liefert weisse Kristalle, Smp. 272–274°. (Lit.: 282–284° [19]). Das IR.-Spektrum zeigt CN-Absorption bei 4,49 μ .

$C_{16}H_{10}N_2$ (230,3) Ber. C 83,46 H 4,37 N 12,17% Gef. C 83,63 H 4,17 N 12,03%

1,2-Bis-(4'-chlorphenyl)-1,2-bis-(alkyl, aryl)thio-äthylene (XIIa-f). Die zum Umsatz verwendeten Kaliumsalze von Thiolen werden durch Umsatz äquivalenter Mengen Kaliumhydroxyd und den entsprechenden Alkyl- oder Aryl-thiolen in absolutem Äthylalkohol hergestellt und nach Abdestillieren des Lösungsmittels ohne weitere Reinigung verwendet. Das Verfahren zur Herstellung von XIIa-f ist an einem Beispiel erläutert:

1,2-Bis-(4'-chlorphenyl)-1,2-bis-methylthio-äthylen (XIIa). 31,8 g (0,1 Mol) *trans*-II werden in 150 ml Dimethylformamid suspendiert und auf 115° erwärmt. Man trägt unter Rühren innerhalb 5 Min. 21,5 g (0,25 Mol) gepulvertes Kaliumsalz des Methylmercaptans ein und rührt 1 Std. bei der angegebenen Temperatur. Dann giesst man die Lösung in 800 ml Wasser und filtriert 30,5 g (89,5%) XXIa ab. Umkristallisation aus Benzol liefert weisse Kristalle, Smp. 166–168°.

$C_{16}H_{14}Cl_2S_2$	Ber. C 56,31	H 4,13	Cl 20,78	S 18,79%
(341,3)	Gef. „ 56,67	„ 3,93	„ 21,36	„ 18,44 %

1,2-Bis-(4'-chlorphenyl)-1,2-bis-äthylthio-äthylen (XIIb). Herstellung entsprechend XIIa. Aus Äthanol weisse Kristalle, Smp. 115°

$C_{18}H_{16}Cl_2S_2$	Ber. C 61,28	H 4,91	Cl 19,19	S 17,36%
(369,4)	Gef. „ 61,50	„ 4,83	„ 19,35	„ 17,38%

1,2-Bis-(4'-chlorphenyl)-1,2-bis-decylthio-äthylen (XIIc). Herstellung entsprechend XIIa. Man erhält 29,5 g (60%) des wachsartigen Produktes. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol, Smp. 48–49°.

$C_{36}H_{50}Cl_2S_2$	Ber. C 68,77	H 8,45	Cl 11,94	S 10,80%
(593,8)	Gef. „ 68,98	„ 8,55	„ 11,82	„ 10,96%

1,2-Bis-(4'-chlorphenyl)-1,2-bis-dodecylthio-äthylen (XIId). Herstellung entsprechend XIIa. Das halbste feste Reaktionsprodukt wird zweimal mit Wasser ausgewaschen, bevor es filtrierbar wird. Ausbeute 41 g (63,3%). Umkristallisation aus Äthanol liefert weisse Kristalle, Smp. 71–72°.

$C_{38}H_{52}Cl_2S_2$	Ber. C 70,25	H 8,99	Cl 10,91	S 9,87%
(649,9)	Gef. „ 70,62	„ 8,75	„ 10,83	„ 9,48%

1,2-Bis-(4'-chlorphenyl)-1,2-bis-phenylthio-äthylen (XIIe). Herstellung entsprechend XIIa mit folgender Änderung in der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches: der Rückstand wird in 250 ml Methylenchlorid gelöst, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Zum zurückbleibenden Öl gibt man 400 ml Petroläther. Nach mehrstündigem Stehen erhält man 13 g (28%) leicht gelbliche Kristalle, Smp. 126,5–128° (aus Äthanol).

$C_{26}H_{18}Cl_2S_2$	Ber. C 67,10	H 3,89	Cl 15,24	S 13,78%
(465,4)	Gef. „ 67,20	„ 3,78	„ 15,20	„ 13,88%

XIIe aus I. 13 g (0,033 Mol) Hexachlordibenzyl werden in 60 ml Dimethylformamid suspendiert und unter Rühren bei 115° innerhalb 5 Min. 25 g (0,17 Mol) Kaliumthiophenolat eingetragen. Man hält eine Stunde bei der angegebenen Temperatur, giesst dann in 400 ml Wasser und nimmt das nach 48 Std. erstarrte Öl in 100 ml Methylenchlorid auf. Die getrocknete Lösung wird zur Trockne verdampft und zum zurückbleibenden Öl mit 200 ml Petroläther gegeben. Die ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert (4,3 g; 27,8%) und aus Äthanol umkristallisiert: Smp. 125–126,5°. Misch-Smp. mit dem oben erhaltenen Produkt ohne Depression.

1,2-Bis-(4'-chlorphenyl)-1,2-bis-benzylthio-äthylen (XII f). Herstellung entsprechend XIIa. Man erhält 18,6 g (37,7%) Kristalle, die aus Methylcellosolve umkristallisiert werden: Smp. 169–171°.

$C_{26}H_{22}Cl_2S_2$	Ber. C 68,14	H 4,49	Cl 14,37	S 13,00%
(493,5)	Gef. „ 68,09	„ 4,32	„ 14,15	„ 12,92%

1,2-Bis-(4'-chlorphenyl)-1,2-bis-(alkyl, aryl)sulfonyl-äthylen (XIIIa-d). Das allgemeine Verfahren zu ihrer Herstellung ist an dem folgenden Beispiel erläutert.

1,2-Bis-(4'-chlorphenyl)-1,2-bis-benzylsulfonyl-äthylen (XIII d). 7,38 g (0,015 Mol) XII f werden in 100 ml Essigsäure auf dem Dampfbad erwärmt. Unter Rühren lässt man innerhalb 5 Min. eine Lösung von 15 ml 30-proz. Wasserstoffperoxid in 100 ml Essigsäure zutropfen. Man hält für weitere 60 Min. bei der angegebenen Temperatur und giesst dann die Suspension in 400 ml Eiswasser. Nach einer Stunde werden 7,6 g (83,5%) Kristalle abfiltriert und aus Äthylcellosolve umkristallisiert: Smp. 247–248° (Zers.). Das IR.-Spektrum zeigt charakteristische Banden für $-SO_2-$ bei ν_{max} 5,9 (s), 8,76 μ (s) (KBr).

$C_{26}H_{22}O_4Cl_2S_2$	Ber. C 61,32	H 3,98	Cl 12,72	S 11,51%
(557,5)	Gef. „ 61,73	„ 4,02	„ 12,94	„ 11,59%

1,2-Bis-(4'-chlorphenyl)-1,2-bis-methylsulfonyl-äthylen (XIIIa). Herstellung wie XIII d aus XIIa. Ausbeute 81,5%. Aus Essigsäure weisse Kristalle, Smp. 290° (Zers.). Das IR.-Spektrum zeigt charakteristische Banden für $-\text{SO}_2-$ bei 7,62 (s) 8,86 μ (s) (KBr).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{S}_2$	Ber. C 47,41	H 3,48	Cl 17,49	S 15,82%
(405,3)	Gef. ,, 47,47	,, 3,30	,, 17,78	,, 15,72%

1,2-Bis-(4'-chlorphenyl)-1,2-bis-äthylsulfonyl-äthylen (XIIIb). Herstellung wie XIII d aus XIIb. Ausbeute 99%. Aus *n*-Butanol weisse Kristalle, Smp. 289–290° (Zers.). Das IR.-Spektrum zeigt charakteristische Banden für $-\text{SO}_2-$ bei 7,60 (s), 8,85 μ (s) (KBr).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{S}_2$	Ber. C 49,65	H 4,17	Cl 16,28	S 14,73%
(435,4)	Gef. ,, 49,84	,, 3,98	,, 16,22	,, 14,78%

1,2-Bis-(4'-chlorphenyl)-1,2-bis-phenylsulfonyl-äthylen (XIIIc). Herstellung wie XIII d aus XIIc. Ausbeute 94,5%. Aus *n*-Butanol weisse Kristalle, Smp. 234–237° (Zers.). Das IR.-Spektrum zeigt charakteristische Banden für $-\text{SO}_2-$ bei 7,53 (s), 8,68 μ (s) (KBr).

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{S}_2$	Ber. C 58,98	H 3,42	Cl 13,39	S 12,11%
(529,4)	Gef. ,, 59,22	,, 3,47	,, 13,57	,, 12,31%

Wir danken den Herren K. O. ALT und Dr. H. WAGNER und ihren Mitarbeitern für Aufnahme und Diskussion der Spektren und die Ausführung der Analysen.

SUMMARY

1,1,2,2-Tetrachloro-1,2-bis-(4-chlorophenyl)-ethane (hexachlorodibenzyl) undergoes pyrolysis yielding 4-chloro-benzotrichloride and *trans*-1,2-dichloro-1,2-bis-(4-chlorophenyl)-ethylene (*trans*-tetrachlorostilbene). Dechlorination procedures give either an acetylene or olefine compound, and the stereochemistry of the latter is discussed. Both serve as starting materials for a number of derivatives. Reactions of *trans*-tetrachlorostilbene with the potassium salts of various thiols lead to replacement of the chlorine atoms at the double bond, and oxidation of the bis-thiols thus obtained yields the corresponding sulfonyl derivatives.

Forschungslaboratorien
J. R. GEIGY AG, Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. L. WALTON, J. Amer. chem. Soc. 69, 1544 (1947).
- [2] P. A. BOCHERENS, GEIGY CHEM. Corp., McIntosh, Alabama/USA, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [3] J. KENNER & E. WITHAM, J. chem. Soc. 97, 1960 (1910).
- [4] M. BALLESTER & J. RIERA, J. Amer. chem. Soc. 86, 4505 (1964).
- [5] L. V. JOHNSON, F. SMITH, M. STACEY & J. C. TATLOW, J. chem. Soc. 1952, 4710.
- [6] R. RIEMENSCHNEIDER, Chem. Ber. 91, 2605 (1958).
- [7] W. G. FINNEGAN & W. P. NORRIS, J. org. Chemistry 28, 1139 (1963).
- [8] S. COHEN, A. KALUSZYNER & R. MECHOUAM, J. org. Chemistry 22, 5979 (1957).
- [9] L. M. YAGUPOL'SKII & B. F. MALICHENKO, Ž. Obšč. chim. 32, 3035 (1962).
- [10] H. SUZUKI, Bull. Chem. Soc. Japan 27, 143 (1954).
- [11] E. A. BRAUDE & E. S. WRIGHT, Progress in Stereochemistry, Vol. 1, S. 126, Butterworth, London 1954.
- [12] M. BALLESTER, C. MOLINET & J. ROSA, Tetrahedron 6, 109 (1959).
- [13] M. V. SARGENT & C. J. TIMMONS, J. chem. Soc. 1964, 2222.
- [14] G. M. WYMAN, Chem. Reviews 55, 625 (1955).
- [15] D. B. P. 1142867 (1963).
- [16] E. E. FLECK, J. Amer. chem. Soc. 70, 2173 (1948).
- [17] R. ANSCHÜTZ, Ber. deutsch. chem. Ges. 60, 1320 (1927).
- [18] R. KADE, J. prakt. Chem. [2] 79, 461 (1879).
- [19] S. BANCE, H. J. BARBER & A. M. WOOLMAN, J. chem. Soc. 1943, 1.