

Beitrag zur Synthese von 1,4-Divinylbenzol¹⁾

Von GÜNTHER NAUMANN

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Die bisher bekannten Darstellungsmethoden für reines 1,4-Divinylbenzol beruhen entweder auf der Abspaltung von Halogenwasserstoff aus aromatischen Dihalogen-Verbindungen mittels organischer Basen, der Dehydratisierung aromatischer Dialkohole mittels Ätzkali bzw. Dehydratisierungskontakten oder der Decarboxylierung aromatischer Diacrylsäuren. Als neue Synthese wurde die Darstellung des 1,4-Divinylbenzols durch Dehalogenierung von 1¹, 1², 4¹, 4²-Tetrabrom-1,4-Diäthylbenzol mittels Zn-Staub gefunden. Die Umsetzung erfolgte in Gegenwart von Polymerisationsinhibitoren und gelang mit einer Ausbeute von 40% d. Th. Die Identifizierung der Verbindung wurde durch Bestimmung von Refraktometerwert, Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dichte und Jodzahl vorgenommen.

Das Divinylbenzol ist ein wichtiger Grundstoff zur Herstellung von vernetzten Polymerisaten. Bereits STAUDINGER²⁾ und seine Mitarbeiter haben in einigen grundlegenden Arbeiten über die Bedeutung dieser Verbindung als Brückenbildner berichtet. Auf Grund seiner zwei polymerisationsfähigen Vinylgruppen ist das Divinylbenzol in der Lage, als Komponente einer Kopolymerisation die aus monomeren Vinylverbindungen entstehenden Ketten räumlich zu vernetzen. Daher wurde es zu einem wichtigen Vorprodukt für die Synthese von Ionenaustauschern, wie sie z. B. auf der Grundlage von vernetztem Polystyrol und anderen Polyvinylverbindungen Verwendung finden. Abb. 1 zeigt schematisch das Formelbild eines

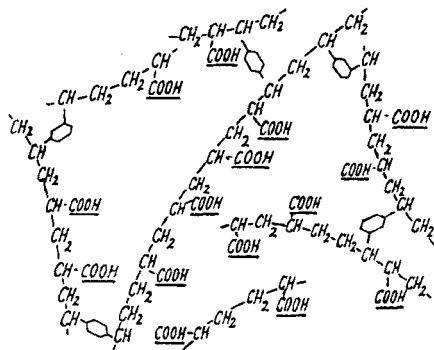


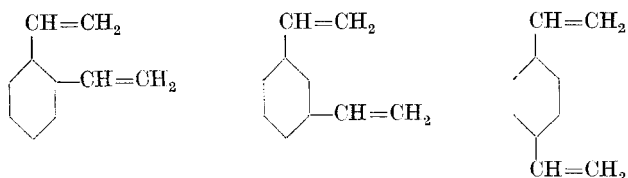
Abb. 1. Formelbild eines mit Divinylbenzol vernetzten Polymerisationsharzes

¹⁾ Vorgetragen auf der Chemie-Dozententagung in Dresden.

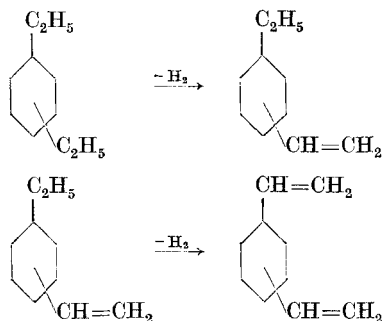
²⁾ H. STAUDINGER u. W. HEUER, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1164 (1934); H. STAUDINGER u. E. HUSEMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 1618 (1935).

Polymerisationsharzes, das auf der Basis von Acrylsäure und Divinylbenzol aufgebaut ist.

Bekannt sind drei Isomere des Divinylbenzols, die o-, m- und p-Verbindung. In der Praxis wird das Produkt vielfach in der Form des



Isomerengemisches verwandt, welches sich nach einem von HOPFF und OHLINGER³⁾ beschriebenen Verfahren durch Dehydrierung von technischem Diäthylbenzol, einem ebenfalls als Isomerengemisch bei der industriellen Äthylbenzolsynthese anfallenden Nebenprodukt, über die Zwischenstufe des Äthylstyrols gewinnen läßt.



Auch das für die Herstellung von Harzaustauschern auf Polymerisationsbasis notwendige Divinylbenzol wird auf diesem Wege hergestellt. Um hierbei eine vorzeitige Polymerisation des Reaktionsgutes zu vermeiden, begnügt man sich allgemein mit einem etwa 40proz. destillierten Produkt. Die restlichen 60% sind im wesentlichen Äthylstyrol, das Zwischenprodukt der ersten Dehydrierungsstufe. Der Divinylbenzolanteil selbst enthält schätzungsweise 70% m- und 30% p-Verbindung. Beide scheinen als Brückenbildner in gleicher Weise geeignet zu sein. Das bei der Dehydrierung anfallende o-Divinylbenzol ist nicht beständig, da es sich weiter zu Naphthalin umsetzt.

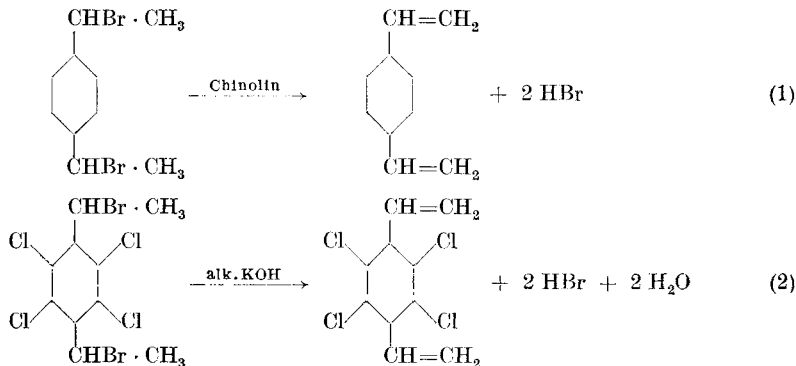
Für die Synthese von Polymerisationsharzen war es von Interesse festzustellen, ob zwischen der Verwendung eines Isomerengemisches oder der einer reinen Isomeren des Divinylbenzols als Vernetzungsmittel Unterschiede bestehen bezüglich der Eigenschaften des gewonnenen

³⁾ H. HOPFF u. H. OHLINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 1250 (1943).

Harzaustauschers. Als reine Isomere wurde die p-Verbindung gewählt. Auf ihre Darstellung soll im folgenden näher eingegangen werden.

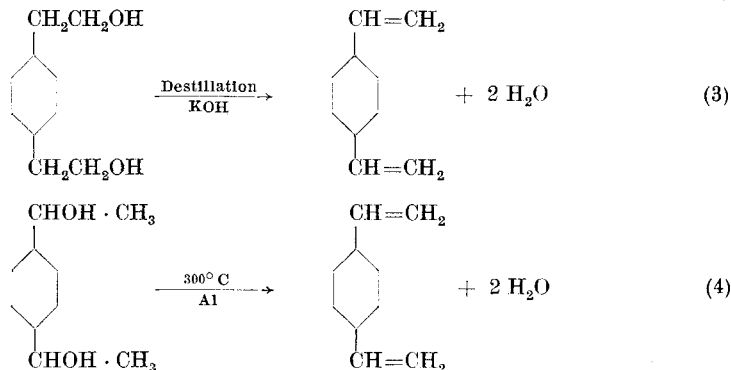
Die in der Literatur bekannten Darstellungsmethoden für 1,4-Divinylbenzol beruhen auf 3 grundsätzlichen Methoden:

Zunächst läßt sich die Verbindung durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus aromatischen Dihalogenverbindungen gewinnen. Als erstem gelang die Synthese INGLE⁴⁾, welcher ausgehend vom 1,4-Diacetylbenzol über den durch Reduktion mittels Natriumamalgam erhaltenen Dialkohol die Dibromverbindung gewann und durch Destillation unter Zusatz von Chinolin 1,4-Divinylbenzol darstellte [Gl. (1)]. LESPIEAU und DELUCHAT⁵⁾ bedienten sich desselben Darstellungsweges, nur mit dem Unterschied, daß sie zu dem



Dialkohol durch Umsetzung von Terephthalaldehyd mit Methylmagnesiumbromid nach GRIGNARD gelangten. ROSS, MARKARIAN, YOUNG und NAZZEWSKI⁶⁾, welche allerdings von einem kernchlorierten 1,4-Diäthylbenzol ausgingen, bromierten in der Seitenkette zur Dibromverbindung, um anschließend den Bromwasserstoff mittels alkoholischer Kalilauge abzuspalten und zur entsprechenden Divinylverbindung zu gelangen [Gl. (2)].

Die zweite Möglichkeit besteht in der direkten Umsetzung aromatischer Dialkohole durch Dehydratisierung. DELUCHAT⁷⁾ gewann in einer späteren Arbeit 1,4-Divinyl-



⁴⁾ H. INGLE, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 2528 (1894).

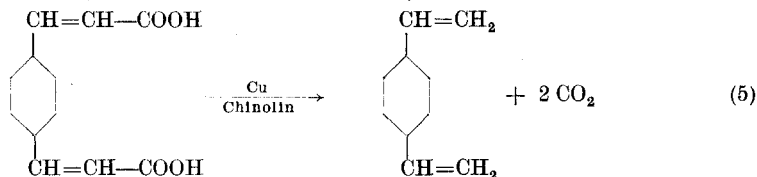
⁵⁾ R. LESPIEAU u. R. DELUCHAT, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **190**, 683 (1930).

⁶⁾ S. D. ROSS, M. MARKARIAN, H. H. YOUNG jr. u. M. NAZZEWSKI, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1133 (1950); Sprague Electric Co. (M. MARKARIAN) A.P. 2528445 v. 17. 8. 48.

⁷⁾ R. DELUCHAT, Ann. Chimie [11] **1**, 181 (1934).

benzol durch Destillation von 1²,4²-Dioxyäthylbenzol mit Ätzkali [Gl. (3)]. HOCHWALT⁸⁾ gelangte dagegen zu dem Produkt durch Wasserabspaltung aus 1¹,4¹-Dioxyäthylbenzol mittels aktivierten Aluminiums im Vakuum bei 300° C [Gl. (4)].

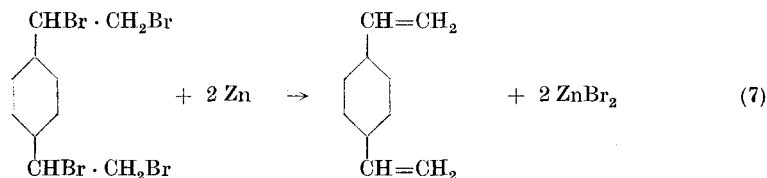
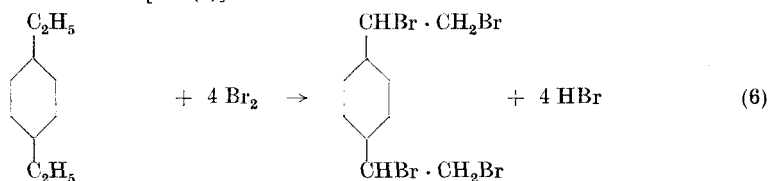
Ein dritter Weg der Synthese schließlich, welchen WILEY und HOBSON⁹⁾ beschritten haben, führte über die p-Phenylendiacrylsäure, welche mit Kupfer in Gegenwart von Chinolin zu 1,4-Divinylbenzol dekarboxyliert wurde [Gl. (5)].



Die beschriebenen Darstellungsmethoden sind entweder durch geringe Ausbeuten, schwer zu beschaffende Ausgangsprodukte oder durch eine Vielzahl von Reaktionsstufen charakterisiert. Es wurde daher eine Möglichkeit gesucht, die Verbindung unter günstigeren Bedingungen zu erhalten.

Der anfangs beschriebene Weg der Dehydrierung des Diäthylbenzols bildet selbstverständlich auch bei Verwendung der reinen p-Komponente an Stelle des Isomeregemisches eine Möglichkeit, zu 1,4-Divinylbenzol zu gelangen. Selbst bei geringstem apparativen Aufwand würden jedoch für einen solchen Kontaktprozeß erhebliche Mengen 1,4-Diäthylbenzol benötigt. Vor allem aber wird man endgültig schwer ein völlig reines Produkt erhalten, da die destillative Abtrennung der letzten Anteile Äthylstyrol Schwierigkeiten bereitet.

Als neuer Weg zur Darstellung von 1,4-Divinylbenzol wurde ein Verfahren entwickelt, das in einer Dehalogenierung von 1¹,1²,4¹,4²-Tetrabrom-1,4-diäthylbenzol mittels Zinkstaub besteht [Gl. (7)].



Die Herstellung des Vorproduktes erfolgte unter geringfügiger Abwandlung der Versuchsbedingungen nach FOURNIER¹⁰⁾ durch Bromierung von 1,4-Diäthylbenzol mit Brom [Gl. (6)].

Besonders hervorzuheben ist die von uns festgestellte geringe Löslichkeit des tetrabromierten Zwischenproduktes der p-Isomeren gegenüber den sonstigen Reaktionsprodukten. Auf diesen Löslichkeitsunterschieden beruht ein großer Vorteil des Verfahrens.

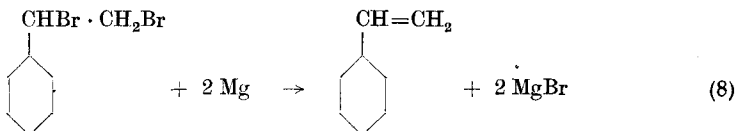
⁸⁾ C. A. HOCHWALT, AP. 2390368 v. 11. 2. 43.

⁹⁾ R. H. WILEY u. P. H. HOBSON, J. Amer. chem. Soc. 71, 2429 (1949).

¹⁰⁾ M. FOURNIER, Bull. Soc. chim. France, Mém. [3] 7, 651 (1892).

Es gelang dadurch leicht, auch aus den Bromierungsprodukten von technischem Diäthylbenzol (Isomergemisch) dieses Tetrabrom-p-diäthylbenzol in reiner Form abzutrennen.

Die Dehalogenierung der Bromverbindung erfolgte nach dem Vorbild der Umsetzung von 1¹,1²-Dibromäthylbenzol mittels Magnesium zu Styrol nach v. BRAUN und



MOLDÄNKE¹¹⁾ Gl. (8). Im Gegensatz zu dieser Abspaltung, welche in ätherischer Lösung vorgenommen wird, erfolgte die Umsetzung des Tetrabromproduktes in dioxanischer Lösung, erstens aus Gründen der besseren Löslichkeit des bromierten Produktes, zweitens um die für den Prozeß erforderliche Temperatur von etwa 100° C einstellen zu können. Eine weitere Abweichung von der v. BRAUNschen Arbeitsweise war die Verwendung von Zinkstaub, da mit Magnesium keine merkbare Reaktion eintrat.

Die starke Neigung des Divinylbenzols zur Polymerisation, welche diejenige des Styrols noch übertrifft, stellt eine erhebliche Erschwernis für die präparative Herstellung dar. Deshalb müssen alle Reaktionsstufen bis zur Rektifikation in Gegenwart von Polymerisationsinhibitoren ablaufen. Als solche eignen sich für nicht wäßrige Lösungen Kupferoleat und Phenyl-β-naphthylamin, für die Waschwässer Hydrochinon. Ferner ist es notwendig, daß die Darstellung in möglichst schonender Weise verläuft, d. h. alle Umsetzungen bei erhöhter Temperatur in einer Mindestzeit durchgeführt werden, die Reindestillation selbst bei einem guten Vakuum. Gelingt es nicht, den Abspaltungsprozeß in wenigen Minuten zu vollziehen oder unterläßt man den Zusatz von Inhibitoren, so kann leicht eine vorzeitige, vollständige Polymerisation des Reaktionsgemisches eintreten.

Es empfiehlt sich, das monomere Produkt alsbald weiter zu verarbeiten. Auch bei niedrigen Temperaturen ist es nur wenige Tage beständig.

Aus den bei der Untersuchung des reinen Produktes gefundenen Zahlen für den Brechungsindex und die Dichte wurde eine Molekularrefraktion von 46,7 errechnet gegenüber einem theoretischen Wert von 43,9. Wie die untere Tabelle zeigt, liegt die von uns gefundene Erhöhung der Molekularrefraktion¹²⁾, welche man stets bei Stoffen mit konjugierten Doppelbindungen beobachtet, für 1,4-Divinylbenzol annähernd in der Mitte zwischen den entsprechenden Werten für Styrol und Trivinylbenzol.

	Mol. Refraktion		Exaltation
	theoret.	gefunden	
Styrol	35,1	36,4 ¹³⁾	1,3
1,4-Divinylbenzol	43,9	46,7	2,8
1,3,5-Trivinylbenzol	52,6	56,7 ¹⁴⁾	4,1

¹¹⁾ J. v. BRAUN u. K. MOLDÄNKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 618 (1921).

¹²⁾ Im allgemeinen Exaltation genannt.

¹³⁾ Nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys. chem. Tabellen.

¹⁴⁾ Errechnet aus den von MOWRY u. RINGWALD¹⁵⁾ gefundenen Werten.

Abschließend darf gesagt werden, daß die beschriebene Darstellung des 1,4-Divinylbenzols infolge der eng umgrenzten Arbeitsbedingungen und der hohen Empfindlichkeit des Produktes zwar keinen Anspruch auf eine technische Weiterentwicklung stellen kann. Auf dem gefundenen Wege der Synthese konnten jedoch ausreichende Mengen 1,4-Divinylbenzol hergestellt werden, um eine Antwort auf die gestellte Frage nach den vernetzenden Eigenschaften verschiedener Isomeren des Divinylbenzols durch vergleichende Polymerisationen zu erhalten. Das Ergebnis war eine hinsichtlich Austauschleistung und Quellung völlige Übereinstimmung sulfonierter Polystyrolharze, welche in einem Falle mit dem Divinylbenzol-Isomerengemisch, im anderen Falle mit der reinen p-Verbindung vernetzt waren.

Experimenteller Teil

Darstellung von 1¹,1²,4¹,4²-Tetrabrom-1,4-Diäthylbenzol

53,6 g 1,4-Diäthylbenzol (0,4 Mol) werden unter Bestrahlung mit UV-Licht bei etwa 150–160° C innerhalb von etwa 2 Stunden tropfenweise mit 256 g Brom (1,6 Mol) versetzt. Man erhitzt anschließend $\frac{1}{2}$ Stunde lang zur Vertreibung des HBr. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches kristallisiert das dunkel gefärbte Rohprodukt aus, welches auf einer Glasfritte abgesaugt wird. Ausbeute an Rohprodukt 144 g (80% d. Th.). Durch Umkristallisation aus Benzol und mehrmaliges Waschen mit Äther erhält man ein weißes feinkristallines Produkt vom Schmelzpunkt 157,5° C.

Darstellung von 1,4-Divinylbenzol

In einem 2 l-Dreihalskolben mit Rührwerk, Thermometer und Rückflußkühler werden 112,5 g (0,25 Mol) 1¹,1²,4¹,4²-Tetrabrom-1,4-Diäthylbenzol und 700 ml Dioxan unter Zusatz von 20 g Phenyl- β -naphthylamin gelöst. In der bei etwa 100° C siedenden Lösung wird durch portionsweise Zugabe von 32,7 g (0,5 Mol) Zinkstaub innerhalb von 10 Minuten dehalogeniert und das Reaktionsgemisch während weiterer 10 Minuten auf 20° C abgekühlt. Nach Filtration wird die Lösung mit 1 l Äther vermischt und mit 4 bis 5 Portionen von je 500 ml Wasser, dem Hydrochinon zugesetzt ist, ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und nach Verdampfen des Äthers im Vakuum destilliert (Siedepunkt 72° C_{8 mm Hg}). Das Destillat erstarrt alsbald zu feinen weißen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 30,2° C. Ausbeute: 12,5 g (38% d. Th.); $n_D^{40} = 1,5820$; $d_4^{40} = 0,928$. Jodzahl: 390 (Theor. Wert: 391).

¹⁵⁾ D. T. MOWRY u. E. L. RINGWALD, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2037 (1950).

Wolfen, VEB Farbenfabrik.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. August 1954.