

Zur Darstellung des p,p'-Dichlorstilbens.

Von
F. Drahowzal.

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 5. Dez. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Febr. 1951.)

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, bekannte Synthesen von Stilbenen auf p,p'-Dichlorstilben anzuwenden und vergleichend zu prüfen, wobei auch ihre Durchführbarkeit in etwas größerem Maßstab beachtet werden sollte. Da der experimentelle Teil der Arbeit in den ersten Nachkriegsjahren ausgeführt wurde, mußte auch der Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien Beachtung geschenkt werden. Die nachfolgenden Methoden schienen auch unter den damaligen Verhältnissen in größerem Maßstab ausführbar und wurden von mir bezüglich ihrer Brauchbarkeit zur Darstellung größerer Mengen von p,p'-Dichlorstilben untersucht.

Als erste sei die Dehydratisierung von Toluylenhydraten angeführt. Bei der nach einer *Grignardschen* Synthese durchzuführenden Darstellung der Toluylenhydrate wurde von *L. F. Fieser* und *Mtb.*¹ Phenylmagnesiumhalogenid mit Phenylacetaldehyd umgesetzt, während im allgemeinen Benzylmagnesiumhalogenid mit Benzaldehyd zur Reaktion gebracht wurde. Es wurden auch kernsubstituierte Benzylhalogenide und Benzaldehyde angewendet. Von Interesse ist hierbei die Beobachtung von *F. Bergmann* und *Mtb.*², daß o-Chlorphenyl-magnesiumjodid mit Benzaldehyd 70% Ausbeute, Phenylmagnesiumjodid mit o-Chlorbenzaldehyd dagegen nur 30% Ausbeute an Carbinol gibt.

Nach Abschluß meiner experimentellen Arbeit fand ich, daß *R. E. Lutz* und *Mtb.*³ inzwischen ebenfalls zur Gewinnung von p,p'-Dichlor-

¹ *L. F. Fieser* und *W. G. Christiansen*, U. S. P. No. 2248019; Chem. Abstr. **35**, 6395¹ (1941).

² *F. Bergmann*, *J. Weizman* und *D. Schapiro*, J. org. Chem. **9**, 408 (1944).

³ *R. E. Lutz* und *R. S. Murphey*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 478 (1949).

stilben p-Chlorbenzaldehyd mit p-Chlorbenzyl-magnesiumchlorid umgesetzt haben.

P. Pascal und *Mtb.*⁴ berichteten über die Zersetzung von p-Chlorbenzaldehyd zu p,p'-Dichlorstilben.

*E. Späth*⁵ hat aus Arylmagnesiumhalogeniden und Chloracetal Äthyläther des Toluylenhydrates gewonnen, die er dann durch Kochen mit 40%iger Schwefelsäure in Stilbene verwandelt hat. Außer unsymmetrischen Stilbenen wurde so auch p,p'-Dichlorstilben dargestellt.

Die Tatsache, daß die Kondensation von 4-Nitrotoluol-2-sulfosäure zu p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure eine großtechnisch durchgeführte Reaktion ist, rechtfertigt, daß ich sowohl die Bildung von p,p'-Dinitrostilben nach *A. G. Green* und *Mtb.*⁶ als auch die von p,p'-Dinitrosostilben nach *O. Fischer* und *Mtb.*⁷, die beide nicht substituiertes p-Nitrotoluol alkalisch kondensierten, näher untersuchte. Nach meinen Versuchsergebnissen muß aber unbedingt abgeraten werden, nach dem Verfahren obgenannter Verfasser p-Nitrotoluol in p,p'-Dinitrostilben überführen zu wollen. Denn die Behandlung größerer Mengen von p-Nitrotoluol mit wäßriger oder alkohol. Alkalilauge als auch mit methylalkohol. Kaliummethylatlösung ergab bei meinen Versuchen jeweils nur den von *H. Klinger*⁸ bereits beschriebenen roten, in organischen Lösungsmitteln völlig unlöslichen amorphen Körper unbekannter Konstitution. Ich mußte feststellen, daß es vollkommen ohne Einfluß für den Ablauf der Reaktion war, ob Luft oder Sauerstoff feinst verteilt durch Sinterplatten oder durch bloßes Schütteln mit der Reaktionslösung in Berührung gebracht wurden. Ebenso hatte ich bei der Variierung der Reaktionstemperatur keinen Erfolg. Die direkte Reduktion des amorphen Kondensationsproduktes zu p,p'-Diaminostilben, die *H. Klinger*⁸ sowie *F. Bender* und *Mitb.*⁹ mit Zinn und Salzsäure ausführten, bedarf sehr großer Chemikalienmengen. Ebenso umständlich war in diesem Falle auch die elektrolitische Reduktion, da sie äußerst langsam verlief und die als Diaphragma verwendete Zelle mit einer harzigen braunen Schicht überzogen wurde.

Auch beim Versuch, p,p'-Dinitrosostilben darzustellen, habe ich unter peinlichster Einhaltung der von *O. Fischer* und *Mtb.*⁷ beschriebenen Arbeitsweise wieder nur obiges amorphes Kondensat erhalten. Diese Reaktion habe ich aber dann nicht weiter verfolgt.

⁴ *P. Pascal* und *L. Normand*, Bull. Soc. chim. France (4), **9**, 1062 (1911).

⁵ *E. Späth*, Mh. Chem. **35**, 463 (1914).

⁶ *A. H. Green*, *A. H. Davies* und *R. S. Horsfall*, J. chem. Soc. London **91**, 2076 (1907).

⁷ *O. Fischer* und *E. Hepp*, Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 2231 (1893).

⁸ *H. Klinger*, Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 941 (1883); vgl. auch: *W. H. Perkin*, Ber. dtsh. chem. Ges. **13**, 1874 (1880).

⁹ *F. Bender* und *G. Schultz*, Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 3234 (1886).

Die Umsetzung von Halogenacetalen mit p-Chlorphenyl-magnesiumbromid ist mir mit Chloracetal und bei nicht zu großen Ansätzen befriedigend gelungen, nicht aber mit Bromacetal. Im Falle der Synthese von p,p'-Dichlorstilben scheint folglich die in anderen Fällen gemachte Beobachtung von *E. Späth*⁵, daß Bromacetal ähnlich wie Chloracetal reagiere, nicht zuzutreffen. Bromacetal reagierte mit p-Chlorphenylmagnesiumbromid heftig und gab dabei einen Körper von wachsartigem Aussehen, der, unlöslich in Chloroform, beim Kochen mit 40%iger Schwefelsäure grau wurde und nicht in p,p'-Dichlorstilben überging. Keine Abwandlungen der Reaktionsbedingungen, die ich vornahm, wie z. B. Variierung der Konzentration, Arbeiten im inerten Gas (N₂), Erniedrigung der Temperatur oder Zugabe der *Grignard*-Lösung zum Acetal änderten diesen Reaktionsverlauf.

Die von p-Chlorbenzaldehyd ausgehende Darstellung von p,p'-Dichlorstilben durch Überführen des Aldehyds in das Azin und thermische Spaltung desselben ergab ein schwierig zu reinigendes Produkt. Vor allem hatte ich bei der von *P. Pascal* und *Mtb.*⁴ bloß mit 5 g Azin durchgeführten pyrogenen Zersetzung bei größeren Ansätzen insofern Schwierigkeiten, als nur teilweise Zersetzung eintrat und das erhaltene Gemisch von p-Chlorbenzaldazin und p,p'-Dichlorstilben ohne vorherige hydrolytische Spaltung des Azins kaum zu trennen war. Das Azin wurde erst zur Gänze gespalten, als ich die destruktive Destillation nicht bei 11 mm und 300°, sondern bei Normaldruck und 340° ausführte.

Als die beste Methode, die auch auf größere Ansätze anwendbar scheint, hat sich bei meinen Versuchen die über das p,p'-Dichlor-toluylenhydrat verlaufende Synthese erwiesen. Ich setzte p-Chlorbenzylmagnesiumchlorid mit p-Chlorbenzaldehyd zu p,p'-Dichlor-toluylenhydrat um. Dabei konnte ich die von *J. Schmidlin* und *Mtb.*¹⁰ beim unsubstituierten Toluylenhydrat gemachte Beobachtung bestätigen, wonach der Aldehyd unbedingt in die *Grignard*-Lösung eingetragen werden muß. Die umgekehrte Arbeitsweise hat auch bei meinen Versuchen nicht das gewünschte Toluylenhydrat ergeben.

Bei der Dehydratisierung des Toluylenhydrates mit 20%iger Schwefelsäure stellte ich dagegen fest, daß diese wesentlich besser verlief, wenn, im Gegensatz zu den Angaben von *J. Schmidlin* und *Mtb.*¹⁰, vor der Destillation überschüssige Schwefelsäure sorgfältig entfernt worden war.

Experimenteller Teil.

p-Chlorbenzaldehyd.

Den für diese Versuche benötigten p-Chlorbenzaldehyd habe ich nach der modifizierten *Gattermann-Kochs*chen Synthese des D. R. P. von *C. F.*

¹⁰ *J. Schmidlin* und *A. García-Banús*, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 3193 (1912).

*Böhringer und Söhne*¹¹ erhalten, indem mit HCl-gesättigtes Chlorbenzol in Gegenwart von wasserfreiem AlCl_3 mit CO zur Reaktion gebracht wurde. Die Ausbeute war zwar schlecht, doch dürfte dies weitgehendst auf den zu geringen Druck der mir zur Verfügung gestandenen CO-Gasflasche zurückzuführen sein (35 atü statt der im Patent angegebenen 70 atü).

387 g, mit trockenem HCl gesättigtes Chlorbenzol wurde mit 175 g pulverisiertem frisch sublimiertem AlCl_3 in einem $\frac{1}{2}$ -Liter-Rührautoklav mit Silbereinzug eingebracht und mit CO unter 35 atü 10 Stdn. bei 80° reagieren gelassen. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, mit Wasserdampf destilliert und das übergehende Öl anschließend fraktioniert. Bei anfänglich nur wenig vermindertem Druck konnten zunächst 220 g Chlorbenzol wiedergewonnen werden, während 64 g Aldehyd bei 90° im 10-mm-Vak. in CO_2 -Atmosphäre überdestilliert wurden (13% d. Th.).

Der Rohaldehyd wurde aus n-Hexan oder Petroläther umkristallisiert, wobei eine geringe Menge im Lösungsmittel vollkommen unlösliche amorphe Substanz anfiel. Das aus mehreren Ansätzen erhaltene Rohprodukt wurde gemeinsam umkristallisiert. 151 g Rohaldehyd ergaben 124 g Reinaldehyd vom Schmp. 48° .

Ber. Cl 25,2, Gef. Cl 24,8.¹

p-p'-Dichlortoluylenhydrat.

13,7 g Magnesiumriegel und 41 g p-Chlorbenzylchlorid (es wurde in üblicher Weise durch Seitenkettenchlorierung von p-Chlortoluol gewonnen, Sdp. 88 bis 89° ; Seitenkettenchlor [nach *Schulze*]: Ber. Cl 21,86, Gef. Cl 22,2) wurden unter Verwendung von 170 ccm Äther nach der von *H. Suida* und *Mtb.*¹² angegebenen Arbeitsweise in die *Grignard*-Verbindung übergeführt, von überschüssigem Magnesium dekantiert und zu der zum Sieden erhitzten Lösung innerhalb 3 Stdn. 28,8 g (80% d. Th.) p-Chlorbenzaldehyd zugefügt. Es trat dabei starkes Stoßen und Schäumen der Reaktionsmasse auf. Nachdem noch weitere 30 Min. zum Sieden erhitzt worden war, wurde über Nacht stehen gelassen und wie üblich aufgearbeitet. Noch immer vorhandener p-Chlorbenzaldehyd wurde mit gesättigter Bisulfidlösung soweit abgeschieden, daß die Reaktionsmasse Fuchsin-schwefelige Säure nicht mehr rot färbte. Nach vorsichtigem Verdampfen des Äthers blieben 52 g eines zähen Öles, das, auf -5°C abgekühlt, spontan erstarrte. Nachdem auf Ton abgepreßt worden war, wurde die Kristallmasse erst aus Dekalin und anschließend aus n-Hexan umkristallisiert, wobei 38 g p,p'-Dichlor-toluylenhydrat erhalten wurden (56% d. Th. bezogen auf p-Chlorbenzylchlorid, 69,5% d. Th. bezogen auf p-Chlorbenzaldehyd). Schmp. $74,5^\circ$ (*R. E. Lutz* und *Mtb.* Schmp. 74 bis 75°).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{OCl}_2$. Ber. C 62,97, H 4,52, Cl 26,6.

Gef. C 62,62, H 4,53, Cl 26,1.

Dehydratisierung des p,p'-Dichlor-toluylenhydrates.

38 g p,p'-Dichlor-toluylenhydrat wurden 1 Std. mit 20%iger H_2SO_4 am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abtrennen der überschüssigen Säure wurde nach zweierlei Art weiter gearbeitet:

¹¹ *C. F. Böhringer & Söhne*, D. R. P. Nr. 281212 (B 73443) Kl. 120; vgl. auch *Gelsenkirchner Bergwerks A. G. Schütz*, D. R. P. Nr. 403489.

¹² *H. Suida* und *F. Drahowzal*, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 991 (1942).

1. 26 g des Reaktionsproduktes wurden sofort im Säbelkolben im Vak. zum Sieden erhitzt, wobei offenbar erst die Stilbenbildung erfolgte, da die siedende flüssige Reaktionsmasse plötzlich schlagartig erstarrte. In den Säbelansatz war nichts überdestilliert. Nun wurde mit Wasser neutral gewaschen und destilliert. 7,8 g Pech blieben bei der Vakuumdestillation zurück und es wurden nur 13,5 g p,p'-Dichlorstilben (56% d. Th.) erhalten, die beim Umkristallisieren aus Chloroform und Alkohol 11,8 g Substanz vom Schmp. 176,5° in Form silberglänzender Blättchen ergaben (48,5% d. Th.).

2. 13 g des mit H₂SO₄ behandelten Produktes wurden erst sorgfältig neutral gewaschen, ehe weiter erhitzt und destilliert wurde. Jetzt verblieb bloß 1 g Pech als Rückstand, während 10,4 g p,p'-Dichlorstilben (86% d. Th.) anfiel, aus dem durch Umkristallisieren 8,4 g Reinsubstanz vom Schmp. 176,5° erhalten wurde (69% d. Th.).

Zum Umkristallisieren wurde möglichst wenig reines Chloroform verwendet und erst dann aus der anfallenden Mutterlauge durch Zugabe von Alkohol noch weiteres p,p'-Dichlorstilben ausgefällt. Das aus Chloroform auskristallisierte Produkt war aber reiner als das mit Alkohol gefällte.

p,p'-Dichlorstilben aus p-Cl-Br-Benzol und Bromacetal.

Von den zahlreichen unter vielfach variierten Bedingungen durchgeführten vergeblichen Versuchen sei einer als Beispiel angeführt.

Die aus 4,8 g Magnesiumgrieß, 38,5 g p-Chlor-brom-benzol¹³ und 100 ccm abs. Äther bereitete *Grignard*-Lösung wurde konzentriert, indem am Ölbad Äther abdestilliert wurde, bis die Temperatur der *Grignard*-Lösung auf 110° angestiegen war. Die Lösung wurde abgekühlt, ehe 24 g Bromacetal allmählich zugesetzt wurden. Auch unter diesen Bedingungen verlief die zunächst gemäßigt verlaufende Reaktion plötzlich heftig und die Temp. stieg auf 110 bis 120°. Nachdem 1/2 Std. auf dieser Temp. gehalten worden war, wurde erkalten gelassen, mit 100 ccm 40%iger H₂SO₄ versetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei sich der gelblich-weiße wachsartige Kolbeninhalt grau verfärbte. Es hatten sich aber nur Spuren von in Chloroform löslichem p,p'-Dichlorstilben gebildet. Der in Chloroform ungelöst gebliebene Hauptanteil an Reaktionsprodukt war in Äther, Nitrobenzol, Xylol, c-Hexanol und Essigsäureanhydrid unlöslich und ließ sich nicht im Wasserstrahlvakuum destillieren.

p,p'-Dinitrostilben.

Auch hier sei nur ein Beispiel aus zahlreichen Versuchen gebracht:

In einem 500-ccm-Rundkolben, der einen Rückflußkühler mit Natronkalkschutzrohr trug und mit einem Gaseinleitungsrohr mit Glasfritte versehen war, wurden 10 g p-Nitrotoluol in 200 ccm methylalkohol. KOH gelöst. Die Kalilauge war 33%ig und kurz vor ihrer Verwendung unter CO₂-Ausschluß filtriert worden. In die auf 40° erwärmte Lösung wurde unter allmählicher Steigerung der Temp. (bis 70°) Sauerstoff eingeleitet, der durch die Glasfritte feinst verteilt wurde. Die Lösung färbte sich erst kirschrot und wurde dann allmählich braun. Nach 5 Stdn. wurde auf Zimmertemp. abgekühlt und filtriert. Der mit Wasser und Alkohol gewaschene Niederschlag war zweifellos mit dem von *Klinger* beschriebenen amorphen ziegelroten

¹³ Dargestellt nach *van der Linde*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **30**, 360 (1911). Schmp. 66°.

Körper identisch, da er sich mit blauer Farbe in Schwefelsäure löste, sich beim Erhitzen zersetzte und noch feucht zu Aminostilben reduziert werden konnte.

Zusammenfassung.

Von den in der Literatur beschriebenen Synthesen zur Gewinnung von an der Äthylenbrücke nicht substituierten Stilbenen wurden zur Darstellung von p,p'-Dichlorstilben jene ausgewählt, die auch bei größeren Ansätzen erfolgversprechend schienen. Als beste Methode zur Darstellung des p,p'-Dichlorstilbens hat sich die über das p,p'-Dichlortoluylenhydrat verlaufende Synthese erwiesen.