

# Über neue Synthesen von Stilbenen

von

Ernst Späth.

Aus dem I. chemischen Institut der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Dezember 1913.)

## Allgemeines.

Über Stilbene sind vor ungefähr 40 Jahren eine Reihe interessanter Arbeiten erschienen, welche zeigten, daß diese Klasse von Verbindungen bei vielen chemischen Umsetzungen entsteht. Vor allem sind die Synthesen von Guido Goldschmiedt<sup>1</sup> und Lorenz<sup>2</sup> zur Darstellung mancher Stilbene geeignet, während die meisten anderen Methoden nur gelegentliche Bildungsweisen ohne praktische Bedeutung darstellen. Will man jedoch Stilbene von bestimmter Konstitution, besonders unsymmetrische, gewinnen, so wird man genötigt sein, zu Methoden aus den letzten Jahren zu greifen. Während man für die Synthesen nach Klages und Tetzner<sup>3</sup> substituierte Benzaldehyde und Desoxybenzoin braucht, erfordert die Darstellung nach Wislicenus und Wren<sup>4</sup> substituierte Benzyl-

---

<sup>1</sup> Guido Goldschmiedt, Ber. der Deutschen chem. Ges., 6, 990 (1873).

<sup>2</sup> Lorenz, Ber. der Deutschen chem. Ges., 7, 1096 (1874); 8, 1455 (1875).

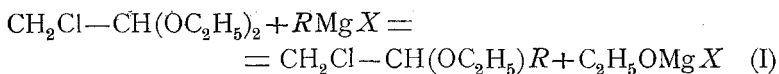
<sup>3</sup> Klages und Tetzner, Ber. der Deutschen chem. Ges., 35, 3965 (1902).

<sup>4</sup> Wislicenus und Wren, Ber. der Deutschen chem. Ges., 38, 502 (1905).

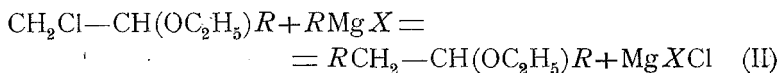
cyanide und die nach Walther und Wetzlich<sup>1</sup> Abkömmlinge von Benzaldehyden und Phenylelessigsäuren, Präparate, die wohl in einzelnen Fällen leicht zu beschaffen sind, deren Herstellung aber meist größere Schwierigkeiten bereiten dürfte.

Wie ich an anderer Stelle zeigte, gelingt es in vielen organischen Verbindungen sowohl Halogen<sup>2</sup> als auch Alkyloxy<sup>3</sup> durch Organomagnesiumhaloide gegen Alkyl oder Aryl auszutauschen.

Läßt man auf Chloracetal Arylmagnesiumhaloid einwirken, so bleibt zunächst das ziemlich fest gebundene Chlor unangegriffen, dagegen wird eine Äthoxylgruppe durch Aryl ersetzt.

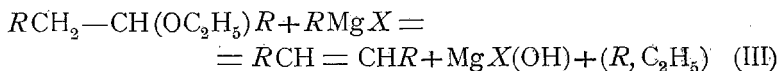


Das auf diese Weise entstehende Chlorid besitzt ein ziemlich reaktionsfähiges Chloratom und setzt sich mit einem zweiten Molekül Arylmagnesiumhaloid weiter um.



Das in der Hauptmenge entstandene 1,2-Diaryl-2-Äthoxyäthan wird nun durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nach voraussichtlich intermediärer Alkoholbildung leicht in das betreffende Stilben überführt. Die Ausbeuten sind ziemlich gut.

Gleichzeitig entstehen beim Verlauf der Reaktion II aus dem gebildeten 1,2-Diaryl-2-Äthoxyäthan wechselnde Mengen Stilben, wahrscheinlich nach folgendem Schema:



Die Versuche ergaben, daß auch Bromacetal in ähnlicher Weise reagiert.

<sup>1</sup> Walther und Wetzlich, Journ. für prakt. Chemie (2), 61, 169 (1900).

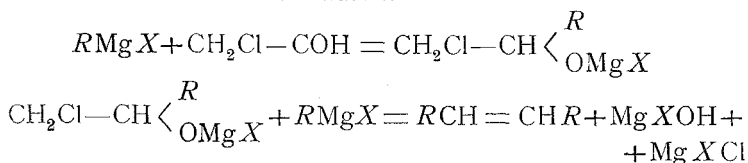
<sup>2</sup> Ernst Späth, Monatshefte für Chemie, 34, 1965 (1913).

<sup>3</sup> Derselbe, Monatshefte für Chemie (1914).

Da die Herstellung von Chloracetal und Bromacetal nach Lieben<sup>1</sup> und Freundler<sup>2</sup> bequem vorgenommen werden kann, ferner im Kern durch Halogen substituierte Benzol-abkömmlinge nach vielen Synthesen meist gut erhältlich sind, scheint mir die angegebene Darstellungsmethode symmetrischer Stilbene sehr brauchbar zu sein.

Unsymmetrische Stilbene sind mittels Chlor- und Bromacetal nur dann darstellbar, wenn man durch geeignete Änderung der Versuchsbedingungen die Reaktion I zur Hauptreaktion macht und das so gewonnene 1-Chlor-2-Aryl-2-Äthoxyäthan mit einem anderen Arylmagnesiumhaloid zu einem Äther  $RCH_2-CH(OC_2H_5)R'$  umsetzt, der durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in das entsprechende Stilben übergeht.

Bequem gestaltet sich das Arbeiten mit Chloracetaldehyd, mit dem sowohl symmetrische als auch unsymmetrische Stilbene gewonnen werden können. Zur Herstellung symmetrischer Stilbene läßt man auf 1 Mol Chloracetaldehyd 2 Mole Arylmagnesiumhaloid einwirken, wobei wahrscheinlich folgende Reaktionen stufenweise verlaufen:



Die Bildung der Doppelbindung findet wohl beim Verlauf der zweiten Reaktion, die ziemlich heftig vor sich geht, statt.

Zur Gewinnung unsymmetrischer Stilbene bringt man zunächst 1 Mol Chloracetaldehyd mit 1 Mol Arylmagnesiumhaloid zur Reaktion, wobei die Verbindung  $CH_2Cl-CH(OH)R$  entsteht, die durch Einwirkung von 2 Molekülen eines anderen Arylmagnesiumhaloids in das betreffende Stilben umgewandelt wird.

Durch die angeführten Methoden wurden sowohl eine Reihe bekannter Stilbene, als auch unbekannte, wie *p*-Methyl-*m'*-*p'*-Dimethylstilben, *p*-Chlor-*p'*-Methylstilben, ferner *p*-*p'*-Dichlorstilben erhalten.

<sup>1</sup> A. Lieben, *Annalen der Chemie*, **146**, 193 (1868).

<sup>2</sup> Freundler und Ledru, *Bull. Soc. Chim. de France* (4), **1**, 71 (1907).

Stereoisomere Stilbene wurden, obwohl öfter ölige Mutterlaugen zurückblieben, nicht isoliert.

### Experimentelles.

Die zur Verwendung gelangten Organomagnesiumverbindungen wurden in absolutem Äthyläther in der Weise bereitet, wie ich früher beschrieb.<sup>1</sup> Der überschüssige Äther wurde gewöhnlich bei 110 bis 130° abdestilliert und dann die Einwirkung vorgenommen. Wurde bei einer Reaktion Austausch von Halogen gegen Aryl durchgeführt, so wurde der Reaktionskolben mit einem kurzen Kugelhühler mit stehendem Wasser verbunden, derart, daß wohl der Äthyläther nicht aber das höher siedende Chlor- oder Bromacetal entweichen konnte. Erst beim Eintreten einer heftigeren Reaktion ließ ich kaltes Wasser durch den Kühler strömen. Die Aufarbeitung geschah in der Weise, daß das mit verdünnter Salzsäure zersetzte Reaktionsprodukt mit Äthyläther aufgenommen und die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet wurde. Der beim Abdunsten der ätherischen Lösung verbleibende Rückstand wurde meist im Vakuum destilliert.

### Stilben.

Stilben erhielt ich aus Phenylmagnesiumbromid und Chloracetal und Verseifen des so entstandenen 1,2-Diphenyl-2-Äthoxyäthans mit verdünnter Schwefelsäure.

Eine aus 15.7 g Brombenzol und 2.43 g Magnesium bereitete Lösung wurde bei 110° konzentriert und dann mit 15.5 g Chloracetal 1½ Stunden auf 120° erhitzt. Das anfangs flüssige Gemisch wurde allmählich gallertartig und schließlich trat eine heftige Reaktion ein. Beim Aufarbeiten des erstarrten Reaktionsgemisches wurden außer bei 50 bis 55° und 12 *mm* siedendem unreinem Chloracetal 5 g bei 145 bis 160° erhalten. Letztere Fraktion war flüssig und schied nach einiger Zeit 0.9 g Krystalle ab, die nach dem Umlösen aus Äthylalkohol bei 124° schmolzen. Der Mischschmelzpunkt mit einem Stilben, das bei 124° schmolz, erwies, daß die ausgeschiedenen Krystalle Stilben

<sup>1</sup> E. Späth, Monatshefte für Chemie, 34, 1975 (1913).

waren. Der flüssige Rückstand ging bei nochmaligem Destillieren bei 149 bis 151° und 10 *mm* über. Diese Verbindung ist 1,2-Diphenyl-2-Äthoxyäthan, eine schwach und angenehm riechende Flüssigkeit, in einer Ausbeute von 31% auf das angewendete Brombenzol berechnet.

0.2950 *g* gaben bei der Äthoxylbestimmung nach Zeisel 0.2751 *g* AgJ.

Gef.  $\text{OC}_2\text{H}_5$  17.88%. Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}(\text{OC}_2\text{H}_5)$  19.92%  $\text{OC}_2\text{H}_5$ .

Die etwas zu niedrig gefundene Äthoxylzahl scheint darauf hinzuweisen, daß im Äther noch etwas Stilben gelöst war. Das bei der Äthoxylbestimmung zurückbleibende Öl erstarrte beim Zusammenbringen mit einer Spur Dibenzyl und schmolz nach einmaligem Umlösen aus Äthylalkohol bei 50 bis 51°. Nach dem Vermischen mit reinem Dibenzyl lag der Schmelzpunkt bei 51°, wodurch die Identität mit Dibenzyl und die Konstitution des Äthers als 1,2-Diphenyl-2-Äthoxyäthan erwiesen erscheint.

Zur Überführung in das Stilben wurden 1.71 *g* des Äthers mit 30 *cm*<sup>3</sup> Schwefelsäure (1 Volum  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 4 Volumen Wasser) 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei fast alles fest geworden war. Nach dem Absaugen, Waschen mit 50prozentigem wässrigem Äthylalkohol blieben 1.3 *g* von bei 115 bis 120° schmelzendem Stilben zurück. Die Ausbeute war 95%. Nach einmaligem Umlösen aus Äthylalkohol stieg der Schmelzpunkt auf 124° und blieb unverändert, als mit bei 124° schmelzendem Stilben vermischt wurde.

### *p*-Methylstilben.

Zur Herstellung dieser Verbindung wurde das aus Bromacetal und Phenylmagnesiumbromid gewonnene 1-Phenyl-1-Äthoxy-2-Bromäthan mit *p*-Methylphenylmagnesiumbromid zur Reaktion gebracht.

Eine bei 110° konzentrierte Lösung von 15.7 *g* Brombenzol und 2.43 *g* Magnesium wurde bei gut wirkendem Rückflußkühler mit 22 *g* Bromacetal 6 Stunden auf 110° erhitzt. Beim Aufarbeiten wurden 5.05 *g* bei 10 *mm* und 110 bis 120°, eine Zwischenfraktion und 1.5 *g* bei 145 bis 152° und 10 *mm* erhalten.

Die Hauptmenge destillierte bei nochmaligem Fraktionieren bei 113 bis 116° und 10 *mm* und ist 1-Phenyl-1-Äthoxy-

2-Bromäthan in einer Ausbeute von 22 Prozent. Sowohl der Überschuß an Bromacetal, sowie die Anwesenheit von Äthyläther und die dadurch bedingte Mäßigung einer heftigeren Einwirkung waren die Ursache, daß von den eingangs beschriebenen Umsetzungen die Reaktion I zur Hauptreaktion wurde und das entstandene Bromid keiner weitgehenden Umsetzung durch vorhandenes Arylmagnesiumhaloid unterlag.

Die bei 10 *mm* und 113 bis 116° siedende Flüssigkeit gab folgende Analysenzahlen:

I. 0·1119 *g* gaben bei der Äthoxylbestimmung nach Zeisel 0·1131 *g* AgJ.

II. 0·1608 *g* gaben bei der Brombestimmung nach Carius 0·1299 *g* AgBr.

Gef.  $\text{OC}_2\text{H}_5$  19·39%, Br 34·38%. Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}(\text{OC}_2\text{H}_5)$   $\text{OC}_2\text{H}_5$  19·67%, Br 34·92%.

Die bei 145 bis 152° und 10 *mm* siedende Flüssigkeit ist 1,2-Diphenyl-1-Äthoxyäthan, da sie beim Kochen mit 25prozentiger wässriger Schwefelsäure Stilben vom Schmelzpunkt 124° gab und auch im Siedepunkt mit dem früher erhaltenen Körper von der angegebenen Konstitution übereinstimmte.

Nimmt man die Einwirkung von Bromacetal auf Phenylmagnesiumbromid in der Weise vor, daß der Äthyläther durch den Kühler entweichen kann, so beobachtet man bei sonst gleichen Versuchsbedingungen ähnlich wie beim Arbeiten mit Chloracetal nach ungefähr  $\frac{1}{2}$  Stunde ein Verdicken des Reaktionsgemisches zu einer bräunlichen Masse, die beim Aufarbeiten nach weiterem halbstündigen Erhitzen neben wenig 1-Phenyl-1-Äthoxy-2-Bromäthan viel 1,2-Diphenyl-2-Äthoxyäthan und etwas Stilben gab. Das so erhaltene 1,2-Diphenyl-2-Äthoxyäthan kann leicht durch Kochen mit 25prozentiger Schwefelsäure in Stilben überführt werden.

Aus 1-Phenyl-1-Äthoxy-2-Bromäthan wurde nun mittels *p*-Methylphenylmagnesiumbromid *p*-Methylstilben erhalten.

2·61 *g* *p*-Bromtoluol und 0·36 *g* Magnesium wurden in Lösung gebracht und 1·6 *g* 1-Phenyl-1-Äthoxy-2-Bromäthan hinzugegeben. Nun wurde der Äther abdestilliert und  $1\frac{1}{2}$  Stunden auf 120° erhitzt. Der feste Rückstand wurde mit wenig Wasser zersetzt und mit 50 *cm*<sup>3</sup> Schwefelsäure (1 Volumen konz. Schwefelsäure, 2 Volumina Wasser) 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das beim Abkühlen erstarrte bräunliche

Reaktionsprodukt wurde im Anschützkolben bei 10 *mm* destilliert, wobei 1 *g* einer bei 100 bis 105° schmelzenden Krystallmasse übergang. Es ist *p*-Methylstilben in einer Ausbeute von 74%. Beim Umlösen aus Äthylalkohol wurde der Schmelzpunkt auf 117° erhöht.

Diese Verbindung wurde schon von Mann,<sup>1</sup> ferner Anschütz<sup>2</sup> sowie A. Klages und Tetzner<sup>3</sup> auf anderem Wege gewonnen. Ich beobachtete, übereinstimmend mit Mann, den Schmelzpunkt 117°, während Anschütz 120° fand.

Auch das von mir hergestellte Dibromid schmolz übereinstimmend mit früheren Angaben bei 185°.

#### *o, o'*-Dimethylstilben.

Eine bei 120° konzentrierte aus 4.86 *g* Magnesium und 34.2 *g* *o*-Bromtoluol bereitete Lösung wurde mit 20 *g* Chloracetal auf 120 bis 130° erhitzt. Nach einiger Zeit wurde das Gemisch gallertartig, worauf bald eine ziemlich heftige Reaktion eintrat, die durch Kühlen gemäßigt wurde. Beim Aufarbeiten wurde außer einem niedrig siedenden Vorlauf 2.5 *g* bei 150 bis 170° und 8.5 *g* bei 170 bis 183° und 11 *mm* erhalten. Die bei 170 bis 183° siedende Flüssigkeit, wohl ein Gemisch von *o, o'*-Dimethylstilben mit 1, 2-Di[*o*-Methylphenyl]-2-Äthoxyäthan, wurde mit 50 *cm*<sup>3</sup> 40prozentiger Schwefelsäure 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht.

Beim Erkalten erstarrte das Öl zu einem braunen Kuchen, der beim Destillieren im Anschützkolben fast vollständig bei 176 bis 180° und 10 *mm* als eine farblose, strahlig erstarrende Masse übergang. Beim Umlösen aus heißem Methylalkohol wurden schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 82 bis 83° erhalten, in Übereinstimmung mit den Angaben über *o, o'*-Dimethylstilben von Wislicenus und Wren,<sup>4</sup> die diesen Körper auf anderem Wege erhielten. Zum Beweis der Identität stellte ich auch das

<sup>1</sup> Mann, Ber. der Deutschen chem. Ges., 14, 1646 (1881).

<sup>2</sup> Anschütz, Ber. der Deutschen chem. Ges., 18, 1946 (1885).

<sup>3</sup> A. Klages und Tetzner, Ber. der Deutschen chem. Ges., 35, 3967 (1902).

<sup>4</sup> Wislicenus und Wren, Ber. der Deutschen chem. Ges., 38, 504 (1904).

von diesen Forschern erhaltene Pikrat vom Schmelzpunkt 102 bis 103° her.

Ein eigenartiges Verhalten zeigt das Dibromid dieses Stilbens, das durch Addition von Brom in Chloroform leicht gewonnen werden kann. Das durch Umlösen aus Äthylalkohol in schönen Nadelchen erhaltene Produkt schmilzt beim Erhitzen im Röhrchen teilweise bei 126 bis 128°, wird bei weiterem Erhitzen wieder fest und schmilzt schließlich bei 158° unter Blasenentwicklung. Vielleicht ist das vorübergehende Schmelzen durch die Umwandlung des Bromids in ein stereoisomeres bedingt, ähnlich wie es Wislicenus beim Dibromid des Isostilben beobachten konnte.<sup>1</sup>

### *p,p'*-Dimethylstilben.

*p,p'*-Dimethylstilben wurde sowohl aus Bromacetal und *p*-Methylphenylmagnesiumbromid als auch aus Chloracetal und *p*-Methylphenylmagnesiumjodid dargestellt.

Eine bei 110° konzentrierte Lösung von 3·65 g Magnesium und 26 g *p*-Bromtoluol wurde mit 33 g Bromacetal 12 Stunden auf 100° erhitzt. Das zersetzte Reaktionsgemisch gab außer einem Vorlauf bei 125 bis 140° und 10 mm (vielleicht 1-[*p*-Methylphenyl]-1-Äthoxy-2-Bromäthan) 5·3 g einer bei 175 bis 195° und 10 mm siedenden Flüssigkeit, die nach dreistündigem Kochen mit 50 cm<sup>3</sup> 40prozentiger Schwefelsäure am Rückflußkühler im Anschützkolben bei 10 mm destilliert wurde. Das fast farblose Destillationsprodukt erstarrte sogleich und gab beim Umlösen aus Äthylalkohol Blättchen, die bei 178° schmolzen. Diese Verbindung ist *p,p'*-Dimethylstilben und wurde schon von Guido Goldschmiedt und Hepp,<sup>2</sup> ferner Elbs und Förster<sup>3</sup> sowie Anschütz und Wirtz<sup>4</sup> auf anderem Wege erhalten.

Daß dieser Körper vorlag, zeigte eine Bromaddition in Chloroform, wodurch das bei 207 bis 208° schmelzende Di-

<sup>1</sup> Wislicenus und Seeler, Ber. d. Deutschen chem. Ges., 28, 2694 (1895).

<sup>2</sup> G. Goldschmiedt und Hepp, Ber. der Deutschen chem. Ges., 6, 1504 (1873).

<sup>3</sup> Elbs und Förster, Journ. für prakt. Chemie (2), 39, 299 (1889).

<sup>4</sup> Anschütz u. Wirtz, Ber. der Deutschen chem. Ges., 18, 1948 (1885).



bromid des *p,p'*-Dimethylstilbens erhalten wurde, in Übereinstimmung mit den Angaben von G. Goldschmiedt und Hepp, Elbs und Förster und zum Unterschied von Anschütz und Wirtz, die 203° fanden.

In ähnlicher Weise wurde aus Chloracetal und *p*-Methylphenylmagnesiumjodid eine bei 10 *mm* und 175 bis 185° siedende Flüssigkeit erhalten, die beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure *p,p'*-Dimethylstilben lieferte.

### *p*-Methyl-*m',p'*-Dimethylstilben.

Aus 10 *g* *p*-Bromtoluol und 1·43 *g* Magnesium wurde eine Lösung bereitet und hierauf 4 *g* Chloracetaldehyd, der durch Destillieren von 4·3 *g* polymerisiertem Chloracetaldehyd erhalten worden war, langsam und unter Kühlung vermischt. Nach einiger Zeit schied sich ein weißlichgraues Krystallpulver ab, wohl die Verbindung  $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{OMgBr})-\text{CH}_2\text{Cl}$ . Sie wurde vom Äther getrennt und gab nach dem Zersetzen mit verdünnter Salzsäure eine bei 11 *mm* und 133 bis 135° siedende ölige Flüssigkeit. Sie hat einen süßen Geschmack, den man noch deutlich empfindet, wenn man einen Tropfen der Substanz mit 300 *cm*<sup>3</sup> Wasser schüttelt. Die Ausbeute war 5 *g*, das ist, da 1-[*p*-Methylphenyl]-1-Oxy-2-Chloräthan vorliegt, 50% der berechneten Menge.

0·2814 *g* gaben bei der Halogenbestimmung nach Carius 0·2240 *g* AgCl.

Gef. Cl 19·73%, Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{OCl}$  20·79%,

Die anfangs farblose Flüssigkeit färbte sich bei einigem Stehen an der Luft grünlichbraun.

Zwecks Überführung dieser Verbindung in *p*-Methyl-*m',p'*-Dimethylstilben wurden 3·5 *g* 1-[*p*-Methylphenyl]-1-Oxy-2-Chloräthan mit einer Lösung aus 1·6 *g* Magnesium und 12 *g* 1,2-Dimethyl-4-Brombenzol vermischt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde 1 Stunde auf 120° erhitzt, hierauf der mit verdünnter Salzsäure zersetzte Rückstand durch Äthyläther aufgenommen und nach dem Vertreiben des Äthers mit 40 *cm*<sup>3</sup> 40prozentiger Schwefelsäure 1/2 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Beim Destillieren des erstarrten Rückstandes im Anschützkolben gingen 3·2 *g* bei 200 bis 210° über. Nach einmaligem Umlösen aus Äthylalkohol lag der Schmelzpunkt

konstant bei 120 bis 121°. Es bildet weiße Blättchen, die nach einer Verbrennung und einer Bromaddition *p*-Methyl-*m'*,*p'*-Dimethylstilben sind.

0·1128 *g* gaben bei der Verbrennung 0·3778 *g* CO<sub>2</sub> und 0·0837 *g* H<sub>2</sub>O.

Gef. C 91·34, H 8·30%. Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>18</sub> C 91·83, H 8·17%.

Die Verbindung addierte Brom in Chloroform und gab ein in Nadeln krystallisierendes und bei 158° unter Bräunung und Blasenwerfen schmelzendes Dibromid.

0·1519 *g* gaben bei der Brombestimmung nach Carius 0·1488 *g* AgBr.

Gef. Br 41·69%. Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub> 41·84% Br.

### Di[*o*,*p*-Dimethyl]stilben.

Eine aus 2·43 *g* Magnesium und 19 *g* 1,3-Dimethyl-4-Brombenzol bereitete Lösung wurde bei 120° konzentriert und dann mit 10 *g* Chloracetal auf 115° erhitzt. Nach dem Festwerden des Reaktionsgemisches wurde noch 1/2 Stunde erwärmt. Beim Aufarbeiten wurden 4·1 *g* bei 210 bis 230° und 16 *mm* erhalten, die ohne Rücksicht auf eine teilweise Erstarrung 8 Stunden mit 50 *cm*<sup>3</sup> 40prozentiger Schwefelsäure am Rückflußkühler erhitzt wurden. Das bräunliche Reaktionsprodukt ging beim Destillieren im Anschützkolben fast völlig bei 190 bis 210° und 10 *mm* über. Beim Umlösen des Destillationsproduktes aus Äthylalkohol erhielt ich schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 104 bis 105°. Die Verbindung ist 1,2-Di(*o*,*p*-Dimethylphenyl)äthen und wurde bereits auf andere Weise von Hepp,<sup>1</sup> Elbs und Förster<sup>2</sup> und Elbs<sup>3</sup> dargestellt.

### *p*-Methyl-*p'*-Chlorstilben.

Aus 1·22 *g* Magnesium und 10 *g* 1,4-Chlorbrombenzol stellte ich *p*-Chlorphenylmagnesiumbromid her und ließ Chloracetaldehyd, der aus 4 *g* polymerisiertem Chloracetaldehyd durch Destillation erhalten worden war, unter Kühlung zutropfen. Beim Verarbeiten des Reaktionsgemisches erhielt ich 6·5 *g* bei

<sup>1</sup> E. Hepp, Ber. der Deutschen chem. Ges., 7, 1416 (1874).

<sup>2</sup> Elbs und Förster, Journ. für prakt. Chem., 39, 200 (1889).

<sup>3</sup> Elbs, Journ. für prakt. Chem., 47, 46 (1893).

145 bis 147° und 10 mm, die sich als 1-[*p*-Chlorphenyl]-1-Oxy-2-Chloräthan in einer Ausbeute von 65% erwiesen. Es ist eine ölige Flüssigkeit von brennendem, süßem Geschmack.

0·2594 g gaben bei der Halogenbestimmung nach Carius 0·3852 g AgCl.

Gef. Cl 36·74%; ber. für  $C_8H_5OCl_2$  37·13% Cl.

Nun wurden 1·62 g Magnesium durch 11·4 g *p*-Bromtoluol gelöst, mit 5·5 g 1-[*p*-Chlorphenyl]-1-Oxy-2-Chloräthan versetzt und dann nach dem Abdestillieren des Äthers auf 130 bis 140° erhitzt. Nach einiger Zeit trat eine lebhafte Reaktion ein, die durch weiteres halbstündiges Erhitzen auf 130° beendet wurde. Der Rückstand wurde mit heißem Chloroform ausgezogen, die Chloroformlösung mit verdünnter  $H_2SO_4$  geschüttelt, getrocknet und dann auf ein kleines Volumen abdestilliert. Bei Zusatz von Äthylalkohol schieden sich 3·9 g einer bei 185 bis 190° schmelzenden Substanz ab, die nach einmaligem Umlösen aus wenig heißem Chloroform unter Zusatz von Äthylalkohol in schönen glänzenden, bei 203 bis 204° schmelzenden Blättchen erhalten wurde. Nach den Analysen liegt *p*-Methyl-*p'*-Chlorstilben vor.

I. 0·1113 g gaben bei der Verbrennung 0·3196 g  $CO_2$  und 0·0583 g  $H_2O$ .

II. 0·2716 g gaben bei der Halogenbestimmung nach Carius 0·1642 g AgCl.

Gef. I. C 78·31, H 5·86; II. Cl 14·96%. Ber. für  $C_{15}H_{13}Cl$  C 78·77, H 5·73, Cl 15·51%.

Das in Chloroform hergestellte Dibromid schmolz bei 204° unter Blasenbildung und Bräunung.

0·2419 g gaben bei der Halogenbestimmung nach Carius 0·3201 g AgCl+AgBr.

Ber. für  $C_{15}H_{13}ClBr_2$  0·3232 g AgCl+AgBr.

### *p,p'*-Dichlorstilben.

9 g Chloracetal wurden mit einer bei 110° konzentrierten Lösung von 2·43 g Magnesium und 19·2 g 1,4-Chlorbrombenzol auf 120 bis 130° erwärmt. Nach Ablauf der lebhaften Reaktion wurde noch  $\frac{1}{2}$  Stunde weiter erhitzt. Zum erkalteten Reaktionsgemisch wurden allmählich 50 cm<sup>3</sup> 40prozentiger Schwefelsäure gegeben und 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das mit Chloroform aufgenommene Reaktionsprodukt wurde im Anschützkolben vorsichtig destilliert, wobei 5·5 g bei 210 bis 220°

und 10 mm übergangen. Beim Lösen in heißem Chloroform und Versetzen mit Äthylalkohol erhielt ich 2·8 g glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 173°. Bei nochmaligem Umlösen in derselben Weise schmolz die Substanz konstant bei 177°. Die Analysen ergaben, daß *p,p'*-Dichlorstilben vorliegt.

I. 0·1253 g gaben bei der Verbrennung 0·3085 g CO<sub>2</sub> und 0·0473 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·1653 g gaben bei der Halogenbestimmung nach Carius 0·1905 g Ag Cl.

Gef. I. C 67·15, H 4·22, II. Cl 28·51%; ber. für C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub> C 67·47, H 4·05, Cl 28·48%.

Das *p,p'*-Dichlorstilben addiert bedeutend langsamer Brom in Chloroform als die in dieser Arbeit untersuchten Stilbene.

Daher wurden 0·5 g *p,p'*-Dichlorstilben in Chloroform gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom in Chloroform versetzt und langsam eindunsten gelassen. Durch Kochen mit Äthyläther, in welchem das Dibromid schwer löslich ist, wurde der Rückstand gereinigt. Es schmolz bei 226 bis 227° unter Gasentwicklung.

0·1102 g gaben bei der Halogenbestimmung nach Carius 0·1809 g Ag Cl+Ag Br, während sich 0·1785 g Ag Cl+Ag Br berechnen.

---