

REDUKTION VON BENZOTRICHLORIDEN ZU BENZALCHLORIDEN*

B. BAASNER und E. KLAUKE

Zentrale Forschung, BAYER AG, D-5090 Leverkusen (B.R.D.)

SUMMARY

Benzal chlorides are prepared from the corresponding benzotrichlorides by reduction with thiophenol in the presence of catalytic amounts of copper(I) bromide.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Reduktion von Benzotrichloriden mit Thiophenol in Gegenwart katalytischer Mengen an Cu(I)Br erhält man in guten Ausbeuten die Benzalchloride.

EINLEITUNG

Fluor enthaltende Benzalchlorid-Derivate sind wertvolle Ausgangsmaterialien zur Synthese. So ist z. B. deren Verseifung eine häufig angewandte Methode zur Generierung von Benzaldehyden, die ihrerseits zur Herstellung von Wirkstoffen eingesetzt werden [1,2]. Die Gewinnung von Benzalchloriden durch die gezielte Chlorierung der entsprechenden Toluol-Derivate ist jedoch in der Regel schwierig, da gleichzeitig bereits erhebliche Anteile an Benzotrichloriden entstehen [3] und die Gemische nur unter großem Aufwand voneinander zu trennen sind.

Ziel der durchgeführten Arbeit war es daher, den umgekehrten Weg einzuschlagen und nach Methoden zu suchen, die ausgehend von

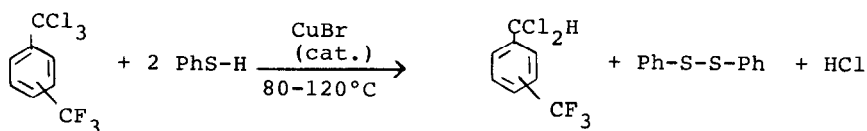
* Zum 70. Geburtstag Herrn Prof. W.K.R. Musgrave gewidmet.

Benzotrichloriden einen präparativen Zugang zu Benzalchloriden eröffnen.

Zur selektiven Reduktion von α,α,α -Trichloralkanen und Trichloralkan-Derivaten zu den korrespondierenden Dichloralkanen bzw. Dichloralkan-Derivaten stehen verschiedene, präparativ auch nutzbare Methoden zur Verfügung. Dazu gehören insbesondere die Verfahren, die mit Wasserstoffdonoren wie beispielsweise Alkoholen, Thiolen, Aminen, Amiden und Silanen in Gegenwart von Übergangsmetallsalzen oder -carbonylen als Katalysatoren durchgeführt werden [4]. Wird jedoch nach diesen Verfahren Benzotrichlorid umgesetzt, erhält man nicht das Benzalchlorid, sondern durch dehalogenierende Dimerisierung 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-diphenylethan und 1,2-Dichlor-1,2-diphenylethan [5]. Beschrieben wurde lediglich die Methode, mit trivalenten Phosphorverbindungen Benzotrichlorid zu Benzalchlorid zu reduzieren. Die besten Ergebnisse werden mit Phosphorsäure-tris(di-N-ethyl)amid in Ether in Gegenwart von Ethanol erzielt [6].

ERGEBNISSE

Bei der Suche nach geeigneten Hydrogendonoren und Katalysatoren, die die Reduktion der gut zugänglichen, Trifluormethylgruppen enthaltenden Benzotrichloride [7] zu den entsprechenden Benzalchloriden ermöglicht, wurde gefunden [8], daß in bezug auf Reaktionszeit und -verlauf sowie Ausbeuten die jeweils besten Ergebnisse bei derartigen Reaktionen dann erzielt werden können, wenn Thiophenol als Reduktionsmittel und Kupfer(I)bromid als Metallsalzkatalysator eingesetzt werden. In äquimolarer Menge entstehen daneben HCl und Diphenyldisulfid, von dem das Reaktionsprodukt jeweils problemlos durch Destillation abgetrennt werden kann.



Zur Durchführung der Reaktion wird das Benzotrichlorid-Derivat mit der doppelt molaren Menge Thiophenol und katalytischen Anteilen - etwa 1 Gew. -% - an Kupfer(I)bromid vorgelegt. Anschließend wird dieses Reaktionsgemisch bis zum Einsetzen der HCl-Entwicklung aufgeheizt, die je nach eingesetztem Derivat zwischen 80 °C und 120 °C beginnt. Die Umsetzungen sind dann auch mäßig exotherm. Es wird anschließend jeweils bis zum Ende der Gasentwicklung bei 120 °C ausreagieren gelassen, die Reaktionsdauer liegt zwischen 5 und 10 Stunden. Die Reaktionen können auch in inerten organischen Lösungsmitteln wie Toluol durchgeführt werden, doch bleibt dies ohne Auswirkungen auf Reaktionszeit und Ausbeuten. Kristalline Benzotrichlorid-Derivate können durch Aufschmelzen während der Reaktion gleichfalls problemlos der Reduktion unterzogen werden.

Nach beendeter Reaktion werden die Benzalchloride aus dem Reaktionsgemisch herausdestilliert. Je nach Siedepunkt des Produktes enthält das Rohdestillat noch Spuren von nicht umgesetztem Ausgangsmaterial und/oder Diphenylsulfid, so daß eine fraktionierende Redestillation notwendig werden kann.

Als Destillationsrückstand verbleibt - neben dem anorganischen Katalysator - kristallines Diphenyldisulfid, aus dem etwa durch katalytische Hydrierung die Rückgewinnung von Thiophenol möglich ist. Die Bildung von 1,1,2,2-Tetrachlordiphenylmethanen ist nur in Spuren (max. 2 %) beobachtet worden. Auch aliphatische Thiole - wie 1-Butanthiol - können als Reduktionsmittel verwendet werden, doch ist die Handhabbarkeit dieser Thiole, die destillative Abtrennbarkeit der Produkte und die Aufarbeitung der entstandenen Disulfide erschwert.

Die in der Tabelle aufgeführten Beispiele belegen, daß diese Reduktion unabhängig von den Substituenten im Aromaten gelingt. So können neben den Trifluormethylgruppen enthaltenden Benzotrichloriden auch Edukte eingesetzt werden, die eine Trifluormethoxygruppe oder Fluor und Chlor als Substituenten tragen. Eine Reihe weiterer, kein Fluor enthaltender Benzalchloride wurden ebenfalls hergestellt [8].

Detaillierte Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus wurden nicht durchgeführt, doch ist ein radikalischer Mechanismus, wie er für die Reduktion in der aliphatischen Reihe diskutiert wird [4, 9], wahrscheinlich.


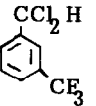
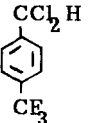
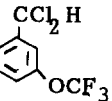
EXPERIMENTELLER TEIL

Reduktion von Benzotrichloriden zu Benzalchloriden, allgemeine Vorschrift

1 Mol Benzotrichlorid-Derivat, 2 Mol Thiophenol und 2 g Kupfer(I)bromid werden unter Rühren aufgeheizt. Bei etwa 80 °C beginnt jeweils HCl-Entwicklung, die Reaktion ist dann leicht exotherm. Die Temperatur wird weiter auf 120 °C erhöht, bei dieser Temperatur wird bis zum Ende der HCl-Entwicklung reagieren gelassen. Anschließend wird das Produkt aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert und, falls erforderlich, redestilliert. Reaktionszeiten und Siedepunkte sind in der Tabelle aufgeführt. Die Ausbeuten sind nicht in allen Fällen optimiert.

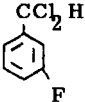
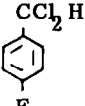
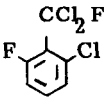
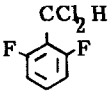
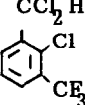
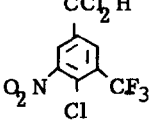
TABELLE

Benzalchloride aus Benzotrichloriden

Nr.	Produkt	Reaktionszeit [h]	Kp. [°C]/ Druck [mbar]	Ausbeute %
1		10	100-2/40	75
2		10	98-9/40	95
3		10	98-100/30	89
4		5	103-5/20	52

(Fortgesetzt)

TABELLE (Fortsetzung)

Nr.	Produkt	Reaktionszeit [h]	Kp. [$^{\circ}$ C]/ Druck [mbar]	Ausbeute %
5		10	94/30	72
6		10	81-3/20	78
7		10	95/16	78
8		10	87/20	83
9		6	106-8/20	68
10		7	102-4/0,2	72

LITERATUR

- 1 a) EP 6978 (BAYER AG, Erf. R. Lantzsch, A. Marhold, W. Behrenz und I. Hammann; 1980);
- b) EP 44002 (BAYER AG, Erf.: F. Maurer, H.-J. Riebel, U. Priesnitz und E. Klauke; 1982);

- c) EP 48411 (BAYER AG, Erf.: F. Maurer, U. Priesnitz, H.-J. Riebel, B. Gallenkamp und E. Klauke; 1982).
- 2 US-Pat. 4 212 998 und 4 212 999 (Hooker Chemicals & Plastics Corp.; Erf.: D.Y. Tang und A.M. Foster; 1980).
- 3 s. z. B. DAS 2 139 779 (Farbw. Hoechst AG; Erf.: H. Schubert und K. Baessler; 1972).
- 4 Überblick: E.C. Chukovskaya, R.Kh. Freidlina, N.A. Kuz'mina, Synthesis(1983) 773 .
- 5 a) K. Onuma, J. Yamashita und H. Hashimoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. 43, (1970) 836 ;
- b) B. G. Gribov, D. D. Mozhukhin. B.I.Kozyrkin und A. S. Strizhkova, Zh. Obshch. Khim. 42, 2531 (russ.); (1972) 2521 (engl.);
- c) E. C. Chukovskaya, M. A. Rozhkova und R. Kh. Freidlina, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 212, 382 (russ.); (1973); 744 (engl.)
- d) T. Kunieda, T. Tamura und T. Takizawa, J. Chem. Soc. Commun. (1975) 885 ;
- e) T. Kunieda, T. Tamura und T. Takizawa, Chem. Pharm. Bull. 25, (1977) 1749 .
- 6 M. Downie und J. B. Lee, Tetrahedron Lett. (1968) 4951.
- 7 B. Baasner und E. Klauke, J. Fluorine Chem. 19, (1982) 553.
- 8 US-Pat. 4 558 166 (BAYER AG, Erf.: B. Baasner und E. Klauke; 1985).
- 9 s. z. B. R. G. Petrova und R. Kh. Freidlina, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (1976) 2373 (russ.); 1483 (engl.).