

325. Walter Qvist: Über das Chlorieren von Kreosol.

[Aus d. Institut für chem. Technologie d. Akademie, Åbo.]

(Eingegangen am 14. Juni 1927.)

Verschiedene Forscher, zuletzt Klason und Mellqvist¹⁾, haben gezeigt, daß die aus Holzteer hergestellten Phenole reichliche Mengen von Kreosol (4-Oxy-3-methoxy-1-methyl-benzol) enthalten. Die Aufgabe, die Holzteer-Phenole nutzbar zu machen, hängt daher im hohen Grade von der Möglichkeit ab, verschiedene Verbindungen von praktischer Bedeutung aus dem Kreosol herstellen zu können. Bisher sind jedoch nur ziemlich wenige Derivate des Kreosols bekannt. Erst in jüngster Zeit haben Holmberg und Pyk²⁾ einige Bromderivate hergestellt und Klason und Mellqvist in der schon erwähnten Mitteilung die Überführung von Kreosol in ein Nitroderivat des 3,4-Dimethoxy-1-methyl-benzols beschrieben. Verschiedene Nitroprodukte des Kreosols sind auch von Oberlin³⁾, sowie von Graesser-Thomas, Gullard und Robinson⁴⁾ beschrieben worden. Chloriderivate des Kreosols findet man in der chemischen Literatur dagegen bisher nicht erwähnt. Im Anschluß an eine noch nicht veröffentlichte Untersuchung verschiedener Produkte der Trockendestillation von Holz, bei welcher auch das Entstehen reichlicher Mengen von Kreosol beobachtet wurde, lag daher die Aufgabe nahe, die Reaktion zwischen Chlor und Kreosol eingehender zu studieren.

Wie aus der folgenden Beschreibung hervorgeht, gelang es hierbei, aus den Reaktionsprodukten zwischen Chlor und Kreosol ein bei 130–131° schmelzendes Trichlor-kreosol zu isolieren. Viel interessanter war jedoch die Beobachtung, daß dieses Trichlorderivat beim weiteren Chlorieren in 1-Methyl-pentachlor-3,4-diketo-tetrahydro-benzol übergeht, welche Verbindung Zincke, Bergmann und Francke⁵⁾ früher aus dem chlorwasserstoffsäuren Salz des 4-Oxy-3-amino-toluols oder des 3,4-Diamino-toluols hergestellt haben.

Die Konstitution des neuen Trichlorderivates ging daraus hervor, daß es von siedender alkoholischer Kalilauge nicht angegriffen wird; dies zeigt, daß sämtliche Chloratome den Benzolring substituiert haben. Da nun im Benzolring des Kreosols nur drei freie Wasserstoffatome vorhanden sind, ist für das Trichlorderivat nur die nebenstehende Konstitutionsformel möglich. Das neue 2,5,6-Trichlor-kreosol ist demnach ähnlich gebaut wie das von Holmberg und Pyk (l. c.) erwähnte Tribrom-kreosol vom Schmp. 156–157°.

Die Überführung des 2,5,6-Trichlor-kreosols in das schon erwähnte Pentachlorderivat, wobei die im allgemeinen nicht ganz einfach durchzuführende Äther-Spaltung stattgefunden hat, kann durch folgendes Formelschema wiedergegeben werden:



¹⁾ Svensk Kem. Tidskr. **39**, 75 [1927]. ²⁾ Svensk Kem. Tidskr. **38**, 213 [1926].

³⁾ C. **1926**, I 1971. ⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **129**, 1971 [1926].

⁵⁾ A. **296**, 159 [1897].

Die beiden Sauerstoffatome der entstandenen *o*-Diketoverbindung befinden sich in *meta*- und *para*-Stellung zu der Methylgruppe. Die Lage der noch übriggebliebenen Doppelbindung, wie auch der beiden neu eingetretenen Chloratome ist dagegen nicht festgestellt worden.

Um zu ermitteln, ob bei der beobachteten Bildung von 1-Methyl-pentachlor-3.4-diketo-tetrahydro-benzol aus 2.5.6-Trichlor-kreosol durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das Trichlor-kreosol zunächst 2.5.6-Trichlor-homobrenzcatechin (2.5.6-Trichlor-3.4-dioxy-1-methyl-benzol) entsteht und die letztgenannte Verbindung dann, wie bei den Versuchen von Zincke, Bergmann und Francke, weiter chloriert wird, wurde Chlorwasserstoff in eine Lösung von Trichlor-kreosol in Eisessig, sowohl im direkten Sonnenlicht bei Zimmer-Temperatur, als auch im Dunkeln bei 100° eingeleitet. Aus der Lösung konnte aber nur unverändertes Trichlor-kreosol isoliert werden; es ist daher anzunehmen, daß die beobachtete Ätherspaltung des Trichlor-kreosols in Eisessig-Lösung mit der weiteren Chlorierung zu einer Pentachlor-diketo-Verbindung zusammenhängt.

Beschreibung der Versuche.

(Nach Versuchen des Stud. chem. G. Wiik.)

Die meisten Versuche wurden mit synthetischem Kreosol von der Firma F. de Haën, Seelze bei Hannover, ausgeführt. Dieses Kreosol siedete bei 211—225° und war demnach ziemlich unrein. Wir verwendeten nur die bei 217—222° siedenden Anteile, daneben auch eine bei der Trockendestillation von Holz erhaltene, bei 217—222° siedende Phenol-Fraktion. Das Chlorgas wurde aus Kaliumpermanganat und Salzsäure hergestellt und zunächst mit Wasser gewaschen und dann mit konz. Schwefelsäure getrocknet.

Darstellung von 2.5.6-Trichlor-kreosol.

Bei der Herstellung von Trichlor-kreosol aus synthetischem Kreosol wurde ein kräftiger Chlor-Strom im Dunkeln oder bei schwachem Tageslicht bei 20—25° in ein Gemisch von 10 g Kreosol und 10 g Eisessig eingeleitet, und zwar so lange, bis in der zuerst gelblichen und dann dunkler rotbraunen Eisessig-Lösung Krystallisation eingetreten war. Die gebildeten Krystalle wurden abfiltriert und mit 65-proz. Essigsäure gewaschen; sie schmolzen bei 128—130° und wogen bestenfalls 10.5 g, was einer Ausbeute von 60% entspricht. Das erhaltene Trichlor-kreosol war leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in kaltem Benzin. Es wurde 2-mal aus Benzin umkrystallisiert und bildete dann lange, weiße, fadenförmige Krystalle vom Schmp. 130—131°.

0.1398 g Subst.: 0.2031 g CO₂, 0.0388 g H₂O. — 0.1053 g Subst.: 0.1531 g CO₂, 0.0282 g H₂O. — 0.1207 g Subst.: 0.2143 g AgCl. — 0.1208 g Subst.: 0.1145 g AgJ (nach Zeisel).

C₈H₇Cl₃O₂. Ber. C 39.76, H 2.92, Cl 44.06, OCH₃ 12.85.
Gef. „ 39.62, 39.65, „ 3.11, 3.00, „ 43.92, „ 12.52.

Eine alkoholische Lösung des Trichlor-kreosols kann unter Verwendung von Phenol-phthalein als Indicator sehr gut titriert werden, was mit dem unchlorierten Kreosol nicht möglich ist. Man ersieht hieraus, daß der Eintritt der drei Chloratome in das Molekül die sauren Eigenschaften in hohem Grade

gesteigert hat, was übrigens auch Holmberg und Pyk (l. c.) bei dem von ihnen hergestellten Tribrom-kreosol gefunden haben.

0.1352 g Sbst.: 5.55 (ber. 5.60) ccm n_{10} -KOH. — 0.3474 g Sbst.: 14.50 (ber. 14.39) ccm n_{10} -KOH.

Als die Lösung mit chlor-freier Salpetersäure angesäuert wurde, schied sich das Trichlor-kreosol wieder aus. Ebenso wenig konnte eine Abspaltung von Chlorwasserstoff beobachtet werden, wenn das Trichlor-kreosol mit einem Überschuß von Alkali gekocht wurde.

Das Trichlor-kreosol wurde, wie erwähnt, auch aus einer bei 217—222° siedenden, über das Kaliumsalz gereinigten Phenol-Fraktion von folgender Zusammensetzung hergestellt:

0.1520 g Sbst.: 0.3882 g CO₂, 0.0998 g H₂O.

C₈H₁₀O₂. Ber. C 69.52, H 7.30. Gef. C 69.65, H 7.35.

Wenn Chlorgas in schwachem Tageslicht bei 20—25° in eine Mischung von 2 g dieser Phenol-Fraktion und 2 g Eisessig eingeleitet wurde, begann die Lösung sofort dunkel zu werden, und schon nach 1/2 Stde. krystallisierten 2.5 g Trichlor-kreosol aus, was einer Ausbeute von 71% entspricht. Die bessere Ausbeute in diesem Falle hängt wahrscheinlich mit einer größeren Reinheit des Holzteer-Kreosols zusammen.

Es wurde ebenfalls schon erwähnt, daß einige Versuche angestellt wurden, um das Trichlor-kreosol in das Trichlor-homobrenzcatechin überzuführen. Hierbei wurde 1 g Trichlor-kreosol in 1 g Eisessig gelöst und trockner Chlorwasserstoff mehrere Stunden entweder bei 100° im Dunkeln oder bei Zimmer-Temperatur im direkten Sonnenlicht eingeleitet. Aus der Lösung wurde aber beim Zufügen von Wasser nur reines, bei 129—131° schmelzendes Trichlor-kreosol wieder ausgefällt.

Darstellung

von 1-Methyl-pentachlor-3.4-diketo-tetrahydro-benzol.

Wenn man beim Chlorieren des Kreosols in dem Augenblick, wo das Trichlor-kreosol zu krystallisieren beginnt, die Temperatur bis etwa 100° steigert, so löst sich die schon auskrystallisierte Substanz wieder auf, und die dunkel gefärbte Lösung fängt an, heller zu werden, um schließlich, wenn die Absorption des Chlorgases aufhört, hellgelb zu sein. Aus dieser Lösung kann nun 1-Methyl-pentachlor-3.4-diketo-tetrahydro-benzol gewonnen werden; besser ist es jedoch, zuerst reines Trichlor-kreosol herzustellen und dieses dann weiter zu chlorieren.

Bei der letztgenannten Arbeitsweise wurde Chlor im Dunkeln bei 100° in eine Lösung von 5 g Trichlor-kreosol in 5 g Eisessig eingeleitet, bis die Farbe, die anfangs immer dunkler wurde, wieder hellgelb war. Die Substanz wurde dann mit Äther versetzt, mit Wasser mehrmals gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem freiwilligen Verdampfen des Äthers blieb eine feste Substanz zurück, die mit kaltem Benzol gewaschen und auf einem unglasierten Porzellan-Teller getrocknet wurde. Ihr Gewicht betrug 3 g, was einer Ausbeute an C₇H₃Cl₅O₂ + 2 H₂O von 44% entspricht. Schmp. 86—88°.

Noch schneller als im Dunkeln bei 100° verlief das weitere Chlorieren des Trichlor-kreosols, als das Chlorgas im direkten Sonnenlicht in die Eisessig-Lösung des Trichlor-kreosols eingeleitet wurde. Die Ausbeute war hierbei fast die gleiche.

Die Substanz wurde aus Benzol umkrystallisiert und schmolz dann bei 87–89°. Ihre Identität mit dem 1-Methyl-pentachlor-3,4-diketo-tetrahydro-benzol, das nach Zincke, Bergmann und Francke (l. c.) bei 90° schmilzt und mit 2 Mol. Wasser krystallisiert, ging teils aus einigen Analysen, teils aus dem Verhalten bei der Reduktion mit Stannochlorid hervor. 0.0862 g Sbst.: 0.1866 g AgCl. — $C_7H_3Cl_5O_2 + 2 H_2O$. Ber. Cl 53.35. Gef. Cl 53.55.

Im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt, nimmt die weiße Substanz schnell eine gelbe Farbe an und geht schließlich (etwa im Laufe einer Woche) in ein gelbes Öl über, was nach Zincke, Bergmann und Francke mit dem Übergang in die wasser-freie Substanz zusammenhängt. Mit dieser Erklärung stimmt auch eine Beobachtung der Gewichtsabnahme überein.

0.2078 g Sbst.: 0.0218 g Gewichtsabnahme.

$C_7H_3Cl_5O_2 + 2 H_2O$. Ber. 2 H₂O 10.8. Gef. 2 H₂O 10.5.

Wenn dieses Öl dann an der Luft stehen blieb, wurde es wieder fest und nahm gleichzeitig das anfängliche Gewicht wieder an.

Eine Substanz, welche nur einige Stunden im Exsiccator getrocknet und noch fest war, obgleich sie ihre rein weiße Farbe verloren hatte, wurde analysiert.

0.0715 g Sbst.: 0.0694 g CO₂, 0.0102 g H₂O. — 0.0812 g Sbst.: 0.1859 g AgCl. — 0.0834 g Sbst.: 0.1907 g AgCl.

$C_7H_3Cl_5O_2 + H_2O$. Ber. C 26.72, H 1.60, Cl 56.40. Gef. C 26.47, H 1.59, Cl 56.64, 56.56.

Die Substanz enthielt keine Methoxylgruppe. Die gefundenen Werte stimmen gut mit den für das Pentachlorid mit 1 Mol. Krystallwasser berechneten Werten überein.

Das 1-Methyl-pentachlor-3,4-diketo-tetrahydro-benzol wurde hiernach in heißer Eisessig-Lösung mit Stannochlorid nach Zincke, Bergmann und Francke (l. c.) reduziert. Die Lösung wurde dann mit konz. Salzsäure versetzt und die hierbei ausgeschiedene Substanz 2-mal aus Benzol umkrystallisiert, worauf sie bei 179–180° schmolz. Denselben Schmelzpunkt geben sowohl Cousin⁶⁾ wie die obengenannten Forscher für das Trichlor-homobrenzcatechin an. Daß diese Verbindung in der Tat vorlag, wurde noch durch die Chlor-Bestimmung in einer bei 100° getrockneten Substanzprobe bestätigt.

0.0538 g Sbst.: 0.1014 g AgCl. — $C_7H_3Cl_3O_2$. Ber. Cl 46.78. Gef. Cl 46.63.

Als eine Lösung des Trichlor-homobrenzcatechins in Eisessig mit konz. Salpetersäure versetzt wurde, trat eine intensive Rotfärbung auf; diese wird auch von Cousin, sowie von Zincke, Bergmann und Francke erwähnt, welche aus dem Reaktionsprodukt 3,5,6-Trichlor-4-methyl-benzochinon-(1,2) isoliert haben.

Åbo, Finnland, im Juni 1927.

⁶⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **118**, 809 [1894]; Ann. Chim. Physique [7] **13**, 530 [1898].