

Dibromid schlecht. Wir erhielten es in 21-proz. Ausbeute, Sdp.₁₁ 76°, d₁₄ 1.816.

Brombenzol: Beim Silberbenzoat verlief der Abbau ebenfalls unbefriedigend. Nachdem aus dem Neutralteil verseifbare Anteile durch Kochen mit methylalkohol. Kali entfernt waren, konnte Brombenzol bei der Destillation in 14-proz. Ausbeute erhalten werden. Im sauren Teil befanden sich neben ziemlich viel Benzoesäure noch höher siedende Säuren.

Hrn. K. Hauschild haben wir für seine geschickte Hilfe zu danken.

209. Gunther Lock: Über die Chlormethylierung des Benzols.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Wien.]

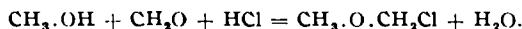
(Eingegangen am 30. Juni 1941.)

Mit Hilfe der Chlormethylierung kann man auf einfache Weise eine kohlenstoffhaltige Funktion in eine cyclische Verbindung einführen. Sie ist eine wertvolle Ergänzung der sonst so allgemein anwendbaren Friedel-Craftsschen Synthese, die meist eine glatte Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Methylgruppe nicht ermöglicht. Die Chlormethyl-Derivate (Benzylchloride) dienen infolge der großen Beweglichkeit des Chloratoms zur Herstellung von homologen Kohlenwasserstoffen durch Ersatz des Chloratoms durch Wasserstoff, zur Herstellung der präparativ wichtigen Phenyl-essigsäuren durch Umsetzung mit Cyaniden und folgende Hydrolyse, weiter zur Gewinnung von Aldehyden, Carbinolen usw.

Chlormethylierungen werden mit Paraformaldehyd, Formalin oder mit Chlormethyläthern bei Gegenwart von Chlorwasserstoff und gegebenenfalls auch von Kondensationsmitteln wie Zinkchlorid, Zinntetrachlorid usw. durchgeführt, nach folgender Gleichung:



G. Grassi und C. Maselli¹⁾ nehmen in Übereinstimmung mit W. E. Tischtschenko²⁾ bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Paraformaldehyd die Bildung von Chlormethylalkohol ($\text{CH}_2\text{O} + \text{HCl} = \text{ClCH}_2.\text{OH}$) an. Außerdem wird von diesem angenommen, daß er unter Abspaltung von Wasser leicht in *symm.*-Dichlor-methyläther übergeht: $2\text{ClCH}_2.\text{OH} - \text{H}_2\text{O} = \text{ClCH}_2.\text{O}.\text{CH}_2\text{Cl}$. Tatsächlich kann aber nach F. M. Litterscheid und K. Thimme³⁾ bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf reine wäßrige Formaldehydlösungen nur *symm.*-Dichlor-methyläther, *symm.*-Dichlor-methylal $\text{ClCH}_2.\text{O}.\text{CH}_2.\text{O}.\text{CH}_2\text{Cl}$ und Dichlor-tetraoxy-methylen (Bis-[chlor-methoxy]-methyläther) $\text{ClCH}_2.\text{O}.\text{CH}_2.\text{O}.\text{CH}_2.\text{O}.\text{CH}_2\text{Cl}$, hingegen kein Chlormethylalkohol nachgewiesen werden. Nach R. Quelet⁴⁾ werden bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Paraformaldehyd (Trioxymethylen) bei Gegenwart von Zinkchlorid und Petroläther ebenfalls nur *symm.*-Dichlor-methyläther und *symm.*-Dichlor-methylal gebildet. Bei Verwendung von käuflichem Formalin ist infolge des Gehaltes an Methanol außerdem noch mit der Gegenwart von Monochlor-methyläther, $\text{CH}_3.\text{O}.\text{CH}_2\text{Cl}$, zu rechnen, der nach folgender Gleichung gebildet wird:



Da bei vielen Chlormethylierungen fast quantitative Ausbeuten an Benzylchloriden erhalten werden, ist anzunehmen, daß alle genannten Einwirkungsprodukte von Chlor-

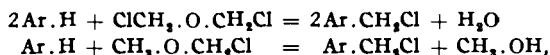
¹⁾ Gazz. chim. Ital. **28** II, 477 [1898] (C. **1899** I, 412).

²⁾ Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **19**, 470 [1887].

³⁾ A. **334**, 1 [1904].

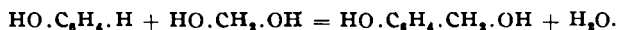
⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **196**, 1411 [1933] (C. **1933** II, 371).

wasserstoff auf Paraformaldehyd bzw. Formalinlösung chlormethylierend wirken, z. B. nach den Gleichungen:

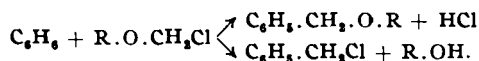


dabei bleibt aber die Frage offen, ob diese Umsetzungen direkt nach diesen Gleichungen vor sich gehen, oder ob durch Spaltung der Ätherketten kürzere Bruchstücke, etwa von der Art des Chlormethylalkohols oder des Formaldehyds, gebildet werden, die diese Umsetzungen bewirken. Gegen die Annahme von Chlormethylalkohol als wesentlichem Zwischenprodukt spricht außer der Tatsache, daß er unter den Einwirkungsprodukten von Chlorwasserstoff auf Formaldehyd nicht aufzufinden ist, noch, daß die Chlormethylierung auch mit wäßriger Formaldehydlösung vor sich geht, da ja vom Chlormethylalkohol angenommen wird, daß er sehr wasserempfindlich ist. Außerdem spricht dagegen, daß der dem sauren Ester des Methylenglykols $\text{Cl.CH}_2\text{.OH}$ (Chlormethylalkohol) entsprechende neutrale Ester $\text{Cl.CH}_2\text{.Cl}$ (Methylenchlorid) bei diesen Umsetzungen niemals aufgefunden worden ist, obgleich immer bei ständigem Chlorwasserstoff-Überschuß gearbeitet wird. Tatsächlich kann, wie im Versuchsteil (S. 1574) näher beschrieben wird, mit Methylenchlorid bei Gegenwart von Chlorwasserstoff und Zinkchlorid als Kondensationsmittel keine Chlormethylierung des Benzols erzielt werden.

Die Chlormethylierung des Benzols ist erstmalig von G. Grassi und C. Maselli⁴⁾ durch Umsetzung eines als „Chlormethylalkohol“ angesprochenen Einwirkungsproduktes von Chlorwasserstoff auf Formaldehyd, mit Benzol in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Zinkchlorid oder Zinkstaub durchgeführt worden. Ohne Lösungsmittel und bei Verwendung von Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel wird hauptsächlich Diphenylmethan neben höherkondensierten Produkten erhalten. Nach Ansicht dieser Autoren bildet sich dabei als Zwischenprodukt Benzylalkohol, der durch überschüssigen Chlorwasserstoff in Benzylchlorid übergeführt wird. Danach geht also die Chlormethylierung ähnlich wie die in alkalischer Lösung durchgeführte Oxymethylierung der Phenole mit Formalin⁵⁾ vor sich, wobei anscheinend der Aldehyd in Hydratform wirkt:



M. Sommelet⁶⁾ führt die Chlormethylierung des Benzols mit monochlorierten Äthern von der allgemeinen Zusammensetzung $\text{R.O.CH}_2\text{Cl}$ durch; bei Verwendung von Aluminiumchlorid in der Kälte tritt in zweierlei Richtung Umsetzung ein: als Hauptprodukt bildet sich ein halogenfreier Äther, als Nebenprodukt Benzylchlorid:



Bei Ersatz des Aluminiumchlorids durch Zinntetrachlorid tritt die Bildung des Chlormethyl-Derivates in den Vordergrund, so daß dieses Verfahren zu dessen Herstellung vorgeschlagen worden ist.

H. Stephen, W. F. Short und G. Gladding⁷⁾ verwenden zur Chlormethylierung des Benzols Monochlor- und *symm.* Dichlor-methyläther, teils in reinem Zustand, teils als Rohprodukt, und Zinkchlorid als Kondensationsmittel, wobei 1.4-Dichlormethylbenzol und Diphenylmethan als Nebenprodukte gebildet werden. Mit einem aus Formalin und Chlorwasserstoff erhaltenen rohen Reaktionsprodukt werden bei 25–35° etwa 35% d. Th. Benzylchlorid (bezogen auf Formaldehyd) erhalten. Paraformaldehyd und Chlorwasserstoff, bei Gegenwart von Zinkchlorid, geben mit überschüssigem Benzol

⁴⁾ Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co., Elberfeld: Dtsch. Reichs-Pat. 85588 (Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 4, 95 [1894]); L. Lederer, Journ. prakt. Chem. [2] 50, 223 [1894]; O. Manasse, B. 27, 2409 [1894]; Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co., Elberfeld: Dtsch. Reichs-Pat. 113723; 114194; 120374; 132475 (Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 6, 136, 138, 140, 142 [1901]); R. Störmer u. K. Behn, B. 34, 2455 [1901].

⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 157, 1443 [1913] (C. 1914 I, 462).

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 117, 510 [1920] (C. 1920 III, 449).

bei 0° etwa 28% Benzylchlorid. Bei der letztgenannten Umsetzung hat G. Blanc⁸⁾ durch Anwendung eines großen Benzolüberschusses und Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60° die Ausbeute an Benzylchlorid auf 80% d. Th. erhöhen können.

Nach E. Tschunkur und F. Eichler⁹⁾ kann man Benzylchlorid auch aus Benzol mit Paraformaldehyd in konz. Salzsäure ohne Kondensationsmittel erhalten. N. N. Woroshzow und E. N. Jurygina¹⁰⁾ beschreiben die Umsetzung von Benzol mit Formalin, Salzsäure und Zinkchlorid.

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Chlormethylierungsverfahren am Beispiel des Benzols einer vergleichenden Untersuchung unterzogen, um das brauchbarste Verfahren ausfindig zu machen, wobei auch auf die Ermittlung des zurückgewinnbaren, meist im Überschuß angewendeten Benzols Wert gelegt wurde. Die Chlormethylierung mit Paraformaldehyd bei Gegenwart eines großen Benzolüberschusses ergab bei genauer Nacharbeit nach den Angaben von G. Blanc⁸⁾ nur etwa 40% d. Th. Benzylchlorid (Tafel 1, Versuche 1 und 2). Die angegebene Ausbeute von 80% wird fast erreicht, wenn die Reaktionsdauer auf etwa das 4-fache erhöht und die Reaktionstemperatur auf 50° erniedrigt wird (Tafel 1, Versuche 6 und 7). Zur Erzielung einer guten Ausbeute an Benzylchlorid ist es außerdem wesentlich, daß eine sehr heftige Durchmischung des Reaktionsproduktes erfolgt und daß das angewendete Benzol rein ist. (Technisches Benzol verursacht Dunkelfärbung des Reaktionsproduktes und bei der Aufarbeitung mit Wasser derart hartnäckige Emulsionen, daß das unverbrauchte Benzol nur unter unverhältnismäßig großen Verlusten zurückerhalten werden kann und die Ausbeute an Benzylchlorid sehr klein ist.) Unverbrauchtes Benzol kann bis zu etwa 90% zurückgewonnen werden. Der Zusatz von Zinkchlorid ist notwendig, ohne diesen werden nur etwa 6% Benzylchlorid erhalten (Tafel 1, Versuch 8).

Die Chlormethylierung des Benzols mit Paraformaldehyd kann auch bei Gegenwart von konz. Salzsäure und Zinkchlorid durchgeführt werden, die Ausbeute an Benzylchlorid beträgt etwa 65% d. Theorie. Die Angabe von E. Tschunkur und F. Eichler⁹⁾, in der die Herstellung von Benzylchlorid auf diese Weise, aber ohne Zusatz eines Kondensationsmittels beschrieben ist, kann nicht bestätigt werden; ohne Zinkchlorid wird Benzylchlorid in nennenswerten Mengen nicht erhalten.

Die Chlormethylierung mit Formalin, die nach H. Stephen, W. F. Short und G. Gladding⁷⁾ höchstens 35% d. Th. Benzylchlorid liefert, kann ebenfalls durch Erhöhung der Reaktionstemperatur und der Rührdauer (auf das 3-fache des Paraformaldehyd-Verfahrens) vervollständigt werden. Hier ist kein großer Benzolüberschuß notwendig, es genügt das Doppelte der berechneten Menge. Auf diese Weise können 70% d. Th. Benzylchlorid erhalten werden (Tafel 2, Versuch 10). Eine weitere Erhöhung der Rührdauer ist nicht günstig, es wird weniger oder schließlich gar kein Benzylchlorid erhalten, dafür aber steigende Mengen Diphenylmethan und andere höherkondensierte Produkte (Tafel 2, Versuche 11, 12 und 17). Auch bei diesem Verfahren ist der Zinkchlorid-Zusatz wesentlich (Versuch 16). Bemerkenswert ist die Abhängigkeit der Benzylchlorid-Ausbeute von der angewendeten Zinkchloridmenge; bei Herabsetzung dieser auf $\frac{3}{4}$ und $\frac{1}{2}$ sinken die Ausbeuten

⁸⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **33**, 313 [1923] (C. **1923** III, 836; I, 1571).

⁹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 509149 (C. **1931** I, 360).

¹⁰⁾ C. **1931** II, 1132.

auf 45 bzw. 4% d. Theorie (Tafel 2, Versuche 13—15). Eine größere Verdünnung mit Benzol übt keinen wesentlichen Einfluß auf die Ausbeuten aus, dagegen wird die Aufarbeitung etwas erleichtert, da mit Wasser keine störenden Emulsionen auftreten (Versuch 12).

Eine ähnliche Arbeitsweise hat H. Lange¹¹⁾ am Beispiel des Naphthalins angegeben. Er vermeidet die Anwendung gasförmigen Chlorwasserstoffs und stellt diesen erst im Reaktionsgemisch von Kohlenwasserstoff, Formalin und konz. Salzsäure durch allmähliches Zutropfen von konz. Schwefelsäure her. Dieses Verfahren ist auch bei Benzol anwendbar, falls Zinkchlorid als Kondensationsmittel zugegeben wird, ohne diesen Zusatz werden nur unbedeutende Ausbeuten an Benzylchlorid erhalten. Außerdem ist hier eine bedeutend längere Rührdauer nötig, und bei der Aufarbeitung macht sich eine sehr störende Emulsionsbildung bemerkbar, die die Ausbeuten wesentlich verringert.

Schließlich ist noch die Verwendung von Chlormethyläthern zur Chlormethylierung von Benzol untersucht worden. Das Verfahren von M. Sommelet⁶⁾ mittels Monochlor-methyläthers und Zinntetrachlorids als Kondensationsmittel bei -10° gibt nur minimale Ausbeuten. Mit der Beobachtung der geringen Reaktionsgeschwindigkeit steht eine Angabe von G. Vavon und J. Bolle¹²⁾ in Übereinstimmung, die die Umsetzung von Kohlenwasserstoffen mit Chlormethyläther in Gegenwart von Essigsäure bei 65° studieren und finden, daß im Falle des Benzols ein 30-proz. Umsatz zu Benzylchlorid erst nach 600 Stdn. zu beobachten ist. Bei Verwendung von Zinkchlorid als Kondensationsmittel und bei Erhöhung der Reaktions-temperatur auf etwa 60° erhält man 40% d. Th. an Benzylchlorid. Auf gleiche Weise werden mit reinem *symm.* Dichlor-methyläther etwa 50% d. Th. Benzylchlorid, neben verhältnismäßig viel höher siedenden Produkten, nachgewiesen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Chlormethylierung des Benzols mit Paraformaldehyd, Chlorwasserstoff und Zinkchlorid unter den angegebenen Bedingungen die besten Ausbeuten an Benzylchlorid und an zurückgewinnbarem Benzol liefert. Das Formalinverfahren ist zeitraubender und gibt etwas geringere Ausbeuten. Die nötigen Mengen Zinkchlorid sind wesentlich größer, dagegen kann mit einem kleineren Benzolüberschuß gearbeitet werden, das unverbrauchte Benzol wird aber weniger vollkommen zurückerhalten. Die übrigen untersuchten Verfahren sind schwieriger ausführbar und geben weniger günstige Ergebnisse.

Beschreibung der Versuche¹³⁾.

Die Versuche wurden im Sulfierkolben (Schott u. Gen., Jena) mit KPG-Rührer, Gaseinleitrohr und Rückflußkühler durchgeführt. Die Erwärmung geschah durch ein Wasserbad, die Temperaturmessung erfolgte im Bade oder, wenn nicht anders vermerkt, im Reaktionsgemisch durch ein durch den Kühler eingehängtes Thermometer.

Die Aufarbeitung des säurefrei gewaschenen und getrockneten Reaktionsproduktes erfolgte durch Destillation in einer Normalschliff-Apparatur, bestehend aus einem Rundkolben (250 ccm), einem Claisen-Aufsatz mit Tropftrichter bzw. Vak.-Capillare und einer 35 cm hohen Raschig-Kolonnen, absteigendem Kühler mit Thermometer, Vak.-Vorstoß und Vorlage.

¹¹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 533132 (C. 1931 II, 2659).

¹²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 204, 1826 [1937] (C. 1937 II, 2985).

¹³⁾ Teilweise mitbearbeitet von F. Schäfer.

Während der Destillation des unverbrauchten Benzols wurde das restliche Reaktionsprodukt zutropfen gelassen. Zur Entfernung des Benzols mußte auf etwa 120—130° (innen durch ein eingestelltes Thermometer gemessen) erhitzt werden. Dann wurde etwas erkalten gelassen, der Tropftrichter durch die Schliff-Capillare ersetzt und im Vak. weiterdestilliert. Bei der manchmal durchgeführten Destillation des Rückstandes wurde die Kolonne entfernt.

Chlormethylierung mit Paraformaldehyd.

Versuch 6 der Tafel 1: 40 g Paraformaldehyd und 45 g Zinkchlorid wurden im Sulfierkolben (Schott u. Gen., Jena) unter sehr heftigem Rühren in 455 ccm (400 g) Benzol eingetragen und während 15 Min. ein starker Chlorwasserstoff-Strom (aus der Stahlflasche) eingeleitet, wobei Temperaturerhöhung bis auf etwa 30° stattfand und Lösung eintrat. Schließlich wurde auf 50° erhitzt und 1 Stde. bei dieser Temperatur gehalten, wobei wegen der Reaktionswärme anfangs gekühlt werden mußte. Das aus 2 Schichten bestehende Reaktionsprodukt wurde in $\frac{1}{2}$ l Wasser gegossen und durchgeschüttelt, die Benzol-Schicht mehrmals mit Wasser, mit Sodalösung und noch einmal mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und durch Papier filtriert. Zur Erhöhung der Benzylchlorid-Ausbeute wurden zum Nachwaschen insgesamt 50 ccm Benzol angewendet. Die fast farblose Lösung (520 ccm) ergab durch Destillation bei gewöhnlichem Druck bis max. 125° (innen) 325 ccm Benzol und im Vak. 25 ccm Benzol als Vorlauf und 124 g Benzylchlorid (Sdp.₁₂ 58—63°), d. s. 73.5% d. Theorie (bezogen auf Paraformaldehyd). Der Destillationsrückstand erstarrte beim Erkalten; durch Absaugen wurden 9 g 1.4-Dichlormethyl-benzol (Schmp. 101°, aus Alkohol) und 20 g öliges Filtrat erhalten, das nur noch kleine Mengen 1.4-Dichlormethyl-benzol neben Diphenylmethan enthielt.

In der folgenden Zusammenstellung sind die Reaktionsbedingungen und Ergebnisse von 8 weiteren, ähnlich durchgeführten Versuchen angegeben.

Tafel 1.
Chlormethylierung mit Paraformaldehyd.

Nr.	Versuchsdauer in Minuten	Ausbeuten				
		Zurück- gewonnenes Benzol in ccm	Benzylchlorid		Höchersiedende Produkte:	
			in g	in % d. Th.	in g	davon 1.4-Di- chlormethyl- benzol in g
1	20	550	90	35.6	35	5
2	20	553	103	40.7	38	8
3	60	325	110	65	27	5
4	60	270	95	56	49	—
5	90	316	113	67	28	5
6	75	300	124	73.5	29	9
7	60	300	132	78	37	5
8	60	430	10	6	8.5	—
9	90	—	182	54	26	—

Die Ausgangsmengen waren bei den Versuchen 3—7: 400 g Benzol, 40 g Paraformaldehyd und 45 g Zinkchlorid. Versuch 8 wurde ebenso, aber ohne Zusatz von Zinkchlorid, ausgeführt. Bei Versuch 9 wurden doppelte Mengen an Paraformaldehyd und Zinkchlorid angewendet. Bei den Versuchen 1 und 2 wurde nach den Angaben

von G. Blanc⁴⁾ von 600 ccm Benzol und je 60 g Paraformaldehyd und Zinkchlorid ausgegangen. Die Reaktionstemperatur war bei den Versuchen 4, 5, 8, 9: 55–60° (im Bade), bei den Versuchen 6 und 7: 50° (innen) und bei den Versuchen 1–3: 60° (innen). Bei Versuch 5 stieg sie infolge der erhöhten Reaktionsdauer von selbst bis zum Siedepunkt des Benzols. Die Ausbeuten bei 50° (Versuche 6 u. 7) waren etwas besser als die bei 55–60° (Versuche 3–5). Bei zu schwacher Durchmischung des Gemenges setzte sich das Kondensationsmittel teilweise am Boden des Gefäßes unter Klumpenbildung ab, wodurch die Ausbeute an Benzylchlorid beeinträchtigt wurde (Versuche 3 und 4). Ein Versuch, die Menge des überschüssigen Benzols herabzusetzen, hatte ein ungünstiges Ergebnis (Versuch 9).

Die Chlormethylierung mit Paraformaldehyd kann auch bei Gegenwart von konz. Salzsäure vorgenommen werden, ohne Zusatz von Zinkchlorid wird kein Benzylchlorid erhalten: 156 g (178 ccm) Benzol, 150 ccm Salzsäure (d 1.19) und 30 g Paraformaldehyd wurden unter Rühren und Einleiten von Chlorwasserstoff $4\frac{1}{2}$ Stdn. auf 50–60° (innen) erhitzt. Bei der Aufarbeitung wurden 165 ccm Benzol zurückgewonnen. Derselbe Versuch unter Zusatz von 200 g Zinkchlorid ergab nach 3 Stdn. 82 g Benzylchlorid, d. s. 65% d. Th., 58 ccm Benzol wurden zurückerhalten. Ein ähnlich durchgeführter Versuch bei 70° gab nur 44 g Benzylchlorid, d. s. 35% d. Theorie.

Chlormethylierung mit Formalin.

Versuch 10 der Tafel 2: 85 g Formalin (Schering-Kahlbaum; 40-proz.)¹⁴⁾ wurden wie früher mit 100 ccm Salzsäure (d 1.19), 200 g Zinkchlorid und 185 ccm (162.5 g) Benzol versetzt und unter Einleiten von Chlorwasserstoff 3 Stdn. auf 50° (innen) heftig durchgerührt. Bei der wie früher durchgeführten Aufarbeitung machte sich beim Waschen der Benzollösung geringe Emulsionsbildung störend bemerkbar, so daß 125 ccm Benzol zum Nachwaschen zusätzlich verwendet werden mußten. Die Aufarbeitung ergab: 125 ccm Benzol, 101 g Benzylchlorid (Sdp.₁₃ 65–67°), d. s. 70.5% d. Th. (bezogen auf Formaldehyd), 10 g höhersiedende Produkte und 5 g Rückstand.

Tafel 2.
Chlormethylierung mit Formalin.

Nr.	Versuchsdauer in Stdn.	Zinkchlorid in g	Zurückgewonnenes Benzol in ccm	Benzylchlorid		Höher-siedende Bestandteile in g
				in g	in % d. Th.	
10	3	200	0	101	70.5	15
11	6	200	45	84	59	28
12	5	200	175	83.5	58	26
13	3	150	90	65	45	5
14	3	100	135	5	3.5	2
15	3	100	140	5.5	3.8	2
16	5	0	158	<3	—	—
17	12	200	0	0	0	120

Bei Versuch 11 wurde der Rückstand im Vak. destilliert, wobei 22 g Destillat vom Sdp.₁₃ 130–135° erhalten wurden, das teilweise erstarrte. Durch Kühlen und Filtrieren

¹⁴⁾ Die Gehaltsbestimmung wurde durch Oxydation zu Ameisensäure durchgeführt: O. Blanc u. H. Finckenbeiner, B. 81, 2979 [1899], vergl. Gattermann-Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, 23. Aufl. (1933), S. 196.

wurden 3 g 1,4-Dichlormethyl-benzol (Schmp. 101°) abgetrennt, der Rest erstarrte nach einigen Tagen zu langen, für Diphenylmethan charakteristischen Stäben. Bei Versuch 16, bei dem 200 ccm Salzsäure zugesetzt wurden, konnten nur 3 g höher als Benzol siedende Anteile erhalten werden, in denen Benzylchlorid enthalten war. Bei Versuch 17 wurden durch fraktionierte Vak.-Destillation erhalten: 60.5 g Diphenylmethan (Sdp.₁₀ 145—150°), 17.5 g höher siedendes Destillat (Sdp.₁₀ 250—300°) und 42 g Rückstand. Bei Versuch 12 wurden 270 g Benzol angewendet.

Bei erhöhtem Zusatz an konz. Salzsäure kann die Anwendung von Chlorwasserstoff durch allmähliches Zugeben von konz. Schwefelsäure vermieden werden. In ein Gemenge von 78 g Benzol, 94 ccm Formalin (40-proz.), 200 ccm Salzsäure (d 1.19) und 200 g Zinkchlorid wurden unter Rühren innerhalb 7 Stdn. bei 60° (innen) 140 ccm konz. Schwefelsäure (d 1.84) eingetropft und weitere 5 Stdn. gerührt. Beim Waschen des Reaktionsproduktes mit Wasser und mit Sodalösung traten hartnäckige Emulsionen auf, die auch nach Verdünnung mit Benzol (100 ccm) sich nur teilweise klärten und auch einer Filtration durch Papier Schwierigkeiten machten. Schließlich wurde nach mehrtägigem Absitzenlassen die verbliebene Emulsion von der geklärten Lösung abgetrennt und zentrifugiert. Die erhaltene, noch etwas trübe Lösung konnte auch durch Filtration durch Papier nicht ganz geklärt werden. Durch Destillation wurden daher nur 60 ccm Benzol zurückerhalten, die Ausbeute an Benzylchlorid betrug 48 g, d. s. 30% d. Th., die an Höhersiedendem 22 g. Ein Parallelversuch ohne Zusatz von Zinkchlorid gab 241 ccm unverbrauchtes Benzol und etwa 2 g Benzylchlorid.

Chlormethylierung mit Monochlor-methyläther.

a) Mit Zinntetrachlorid nach M. Sommelet¹⁴⁾: 340 ccm Schwefelkohlenstoff und 100 ccm Benzol wurden bei —10° unter Rühren mit 80 g Monochlormethyläther¹⁴⁾ versetzt und allmählich 65 g Zinntetrachlorid zugegeben. Nach 1-stdg. Rühren wurde auf Eis gegossen und wie üblich aufgearbeitet, wobei aber auf eine Trennung des Benzols vom Schwefelkohlenstoff verzichtet wurde. Die Ausbeute betrug an Lösungsmittelgemisch 415 ccm, an Benzylchlorid nur etwa 1 g.

b) Mit Zinkchlorid: 400 g Benzol, 110 g Monochlor-methyläther und 45 g Zinkchlorid wurden 1 Stde. unter Einleiten von Chlorwasserstoff bei 55—65° (innen) gerührt und wie früher aufgearbeitet. Die Ausbeute an Benzylchlorid betrug 70 g, d. s. 40% d. Theorie (Sdp.₁₀ 66—68°).

Chlormethylierung mit *symm.* Dichlor-methyläther.

Das nach H. Stephen, W. F. Short u. G. Gladding⁷⁾ aus 100 ccm Formalin erhaltene „Rohöl“ wurde mit 120 ccm (105 g) Benzol und 70 g Zinkchlorid 1 Stde. bei 25—35° gerührt. Bei der Aufarbeitung wurden 47 ccm Benzol, 50 g Benzylchlorid (d. s. 30% d. Th.) und 28 g höhersiedender Rückstand erhalten.

Ein ähnlicher Ansatz ergab bei erhöhter Temperatur (55—65° innen) mit reinem *symm.* Dichlor-methyläther⁷⁾ eine bessere Ausbeute: 44 g *symm.* Dichlor-methyläther, 260 ccm Benzol und 26 g Zinkchlorid wurden 1 Stde. bei 50° gerührt. Bei der Aufarbeitung wurden 155 ccm Benzol zurückerhalten, außerdem wurden 49 g Benzylchlorid, d. s. 50% d. Th. und 36 g höhersiedende Produkte nachgewiesen.

Versuch zur Chlormethylierung mit Methylenchlorid.

227 ccm (200 g) Benzol, 120 g Methylenchlorid und 45 g Zinkchlorid wurden unter Einleiten von Chlorwasserstoff 2 Stdn. bei 50° gerührt. Durch Destillation wurden 250 ccm eines Gemisches von Benzol und Methylenchlorid zurückerhalten. Benzylchlorid war in nachweisbaren Mengen nicht entstanden.

¹⁴⁾ L. Henry, B. 26 IV, 933 [1893]; Organ. Synthesen 1, 376 [1937].