

178. Bemerkung zu der Chlorierung von Nitrobenzol in Gegenwart von Eisen(III)chlorid

von Hans Eduard Fierz-David und Friedrich Rudolf Stähelin.

(28. X. 37.)

1,3-Nitro-chlorbenzol stellt ein wichtiges Zwischenprodukt der Teerfarbenindustrie dar. Es wird zur Darstellung von reinem m-Chloranilin verwendet, welches als Echtorange GC-Base zur Herstellung lichtechter Monoazofarbstoffe (Naphthol AS-Typus) verwendet wird. Anlässlich einer Untersuchung über die Wirksamkeit verschiedener Fraktionierkolonnen¹⁾ wurde auch das bei der Chlorierung von Nitrobenzol erhaltene Chlorierungsgemisch untersucht und quantitativ aufgearbeitet. Die vorhandenen Angaben über die Chlorierung von Nitrobenzol und die dabei erhaltenen Chlorprodukte sind schon vor vielen Jahren veröffentlicht worden, aber die damals bekanntgegebenen Daten sind der Ergänzung bedürftig, weil es sich gezeigt hat, dass sie unvollständig und zum Teil ungenau sind.

Unsere Versuche zeigen, dass, wie schon *Varnholt*²⁾ angibt, Eisen(III)chlorid der geeignetste Katalyt ist und dass der absolute Ausschluss von Wasser unerlässlich für die glatte Durchführung der Chlorierung ist. *Varnholt* gibt an, dass man bei der direkten Chlorierung von Nitrobenzol rund 50% an m-Nitrochlorbenzol erhalte. Dabei rektifizierte er das Reaktionsprodukt sechsmal!

Bei Verwendung der *Frey*-Kolonne³⁾ gelingt die Trennung der verschiedenen Isomeren recht befriedigend, aber die quantitative Trennung ist nicht bei allen Nebenprodukten gelungen. Dagegen kann man durch kombinierte Destillation und chemische Umsetzung die Mengenverhältnisse recht befriedigend feststellen. Ausschlaggebend ist der absolute Ausschluss von Wasser während der Chlorierung. Auch Spuren von Schwefelsäure verhindern jede Chlorierung. Ferner wurde gefunden, dass die Chlorierungstemperatur möglichst niedrig sein muss, ansonst neben den Chlornitroprodukten eine beträchtliche Menge an Hexachlorbenzol entsteht. Die Bildung dieser Verbindung wurde schon früher beobachtet⁴⁾, aber man war der Meinung, dass sich das erhaltene Hexachlorbenzol aus noch vorhandenem Benzol gebildet habe. Da unser Nitrobenzol vollkommen rein war, muss angenommen werden, dass bei zu energischer Chlorierung die Nitrogruppe im Benzolkern durch Chlor substituiert wird.

¹⁾ Siehe die Diss. *F. R. Stähelin*, Eidg. Techn. Hochschule, 1937.

²⁾ *J. pr.* (2) **36**, 25 (1887).

³⁾ *Helv.* **12**, 921 (1929). ⁴⁾ *Laubenheimer*, *B.* **7**, 1765 (1874).

Beilstein und *Kurbatow*¹⁾ zeigten, dass bei der Chlorierung von Nitrobenzol neben der Metaverbindung eine gewisse Menge von 2,5-Dichlor-nitrobenzol entsteht, andere Produkte konnten sie nicht mit Sicherheit identifizieren. Über die von ihnen verwendete Trennungsmethode (über die Amine) muss man sich in der unten zitierten Arbeit informieren.

Wir chlorierten reines trockenes Nitrobenzol mit trockenem Chlor unter sorgfältigem Ausschluss jeder Spur Wassers. Die Chlorierungstemperatur wurde auf 40° gehalten. Geht man z. B. auf 125°, dann bildet sich, wie erwähnt, eine beträchtliche Menge an Hexachlorbenzol (2—5%).

Die Trennung der erhaltenen Produkte wurde in folgender Weise durchgeführt. Das Chlorierungsprodukt wurde vom Katalyten befreit (siehe Versuchsteil) und darauf in der Destillationskolonne von *Frey* sorgfältig dephlegmiert. Aus einem Teile des Destillates krystallisierte reines m-Nitrochlorbenzol aus, während aus den flüssigen Anteilen durch weitere Fraktionierung eine weitere Menge an reinem m-Nitrochlorbenzol erhalten wurde. Die verbleibenden Fraktionen wurden nun mit konzentriertem Ammoniak im Drehautoklaven bei erhöhter Temperatur erhitzt. Dabei bleibt das m-Nitrochlorbenzol unverändert, während jene Verbindungen, welche eine Chlorgruppe in ortho- oder para-Stellung zur Nitrogruppe haben, quantitativ in das entsprechende Nitranilin übergeführt werden. Die Trennung der Nitroamine erfolgt verhältnismässig leicht, darf aber nicht als absolut betrachtet werden.

Unter Berücksichtigung der unvermeidlichen Verluste darf man folgende Mengenverhältnisse der verschiedenen Isomeren als gute Annäherung betrachten.

Chlorierung bei 40°: Verwendet 1 Mol Nitrobenzol und 1 Mol Chlor; Katalyt FeCl_3 :

Unverändertes Nitrobenzol 11%, p-Nitrochlorbenzol 3%, o-Nitrochlorbenzol 1%, 2,5-Dichlor-1-nitrobenzol 13%, m-Nitrochlorbenzol 72%. Diese Zahlen dürfen als angenähert richtig betrachtet werden, schwanken aber bei jeder Chlorierung innerhalb einiger Prozente. Während *Beilstein* (loc. cit.) neben dem m-Nitrochlorbenzol nur das 2,5-Dichlor-1-nitrobenzol mit Sicherheit identifizieren konnte, zeigen unsere Versuche, dass daneben noch o- und p-Nitrochlorbenzol auftritt. Dass sich Hexachlorbenzol unter gewissen Bedingungen bildet, wurde bereits erwähnt.

Versuchsteil.

Die Ausgangsmaterialien werden am besten wie folgt vorbereitet:

1. Nitrobenzol. Das käufliche, technische Produkt wird zunächst einmal unter vermindertem Druck destilliert; ein Vorlauf

¹⁾ A. 182, 103 (1876).

und ein Nachlauf von geringer Menge werden weggegossen. Die Hauptmenge wird in einen Rundkolben gebracht, auf 70° C erhitzt und während 5 Stunden bei ungefähr 100 mm Druck ein lebhafter Strom von durch Calciumchlorid getrockneter Luft durchgesogen. Das so behandelte Produkt wird in einer sorgfältig getrockneten Flasche aufbewahrt.

2. Eisen(III)chlorid. Das käufliche, wasserfreie Eisenchlorid wird in einem kleinen Rundkölbchen in Chlorwasserstoff-Atmosphäre im Vakuum etwa 20 Minuten lang über freier Flamme bis zur beginnenden Sublimation erhitzt und hierauf gut verschlossen aufbewahrt. (Die Substanz ist ausserordentlich hygroskopisch; an der Luft verwandelt sie sich durch Aufnahme von Wasser momentan in die krystallwasserhaltige Form.)

3. Chlor. Um auch das eingeleitete Chlor von den letzten Spuren Feuchtigkeit zu befreien, wird dasselbe aus der Bombe zuerst durch zwei mit Schwefelsäure beschickte Waschflaschen, dann durch eine mit zentimetergrossen Bimssteinstücken angefüllte 30 cm hohe Glasröhre geführt, von wo es dann in den mit Nitrobenzol beschickten Kolben unter die Flüssigkeitsoberfläche geleitet wird.

Als Reaktionsgefäss wurde ein 5-Halskolben verwendet. Durch den mittleren, weiten Hals wurde ein guter Rührer mit Tetrachloräthan-Verschluss eingeführt. Eine Öffnung diente zur Aufnahme des Thermometers; durch eine andere wurde das Chlor eingeleitet, durch eine weitere die Abgase weggeleitet. Die letzte Öffnung blieb verschlossen. In die Gasableitung wurde eine mit wenig Schwefelsäure angefüllte Waschflasche eingeschaltet. Die Verbindungsstücke und Stopfen waren aus Gummi und mussten nach mehrfachem Gebrauch erneuert werden. Geheizt wurde das Reaktionsgemisch mit kleiner, direkter Flamme. Der Fortschritt der Reaktion wurde durch die Gewichtszunahme kontrolliert. Dazu wurden Zu- und Ableitung unterbrochen und der Kolben mitsamt dem Rührer auf eine vor Beginn der Chloreinleitung tarierte Waage gestellt.

Die Chlorierung wurde bei 40—42° durchgeführt und dauerte 8 Stunden, wobei im ganzen 70 g Chlor aufgenommen wurden (1 Mol pro Mol. Nitrobenzol).

Das Reaktionsgemisch wurde darauf gründlich mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und vom Wasser getrennt. Aus dem Gemische krystallisiert nach einiger Zeit reines m-Nitrochlorbenzol, welches in einer Porzellan zentrifuge abgeschleudert wird. Es stellt reines m-Nitrochlorbenzol dar. Ausbeute 65 g. Smp. 44,5°, Sdp. _{9 mm} 107°.

Der abgeschleuderte flüssige Anteil (192 g) wurde nun in der Frey-Kolonne (Höhe 50 cm, Dauer der Destillation 4 Stunden) fraktioniert.

1. Vorlauf 85—107° (10 mm), 20 g, Gemisch von Wasser und Nitrobenzol;
2. Fraktion 107—109° (10 mm), wird fest;
3. Fraktion 106—110° (9 mm), 63 g, wird teilweise fest.

Aus diesen Fraktionen konnte durch Zentrifugieren ohne weiteres noch 75 g reines m-Nitrochlorbenzol gewonnen werden.

Der Rückstand ergibt bei der Fraktionierung kein festes Produkt mehr.

Wenn man statt 8 Stunden 15 Stunden chloriert, dann ist das Resultat noch etwas günstiger, z. B. 152 g reines m-Nitrochlorbenzol.

Identifizierung der Nebenprodukte. Die flüssigen, nicht mehr krystallisierenden Fraktionen wurden wie folgt aufgearbeitet. 1 Teil Destillat wurde mit 3½ Teilen 25-proz. Ammoniak während 8 Stunden im Rotierautoklaven auf 180° erhitzt.

Der Autoklaveninhalt wurde mit Wasserdampf destilliert und das Destillat mit Äther extrahiert. Das so erhaltene Gemisch von unverändertem m-Nitrochlorbenzol und Nitranilinen wurde darauf in einer kleinen Fraktionierkolonne im Vakuum fraktioniert und die einzelnen Fraktionen aus verdünntem Äthylalkohol umkrystallisiert. Es gelang ohne Schwierigkeit, reines p-Nitranilin und reines 2-Nitro-5-chloranilin zu erhalten. Die Reindarstellung des o-Nitranilins gelang erst nach wiederholten Krystallisationen, da seine Menge gering ist.

Neben der erwähnten Nitranilinen konnte aus dem Reaktionsgemisch, aus 30 g Ausgangsmaterial, ohne weiteres 8,5 g reines m-Nitrochlorbenzol gewonnen werden. Die Prozentzahlen der verschiedenen Reaktionsprodukte wurden vorne bereits erwähnt. Nähere Angaben und weitere Versuche findet man in der Dissertation von *F. R. Stähelin*, loc. cit.¹⁾

Zusammenfassung:

Bei der Chlorierung von trockenem Nitrobenzol mit trockenem Chlor in Gegenwart von wasserfreiem Eisen(III)chlorid bilden sich bei 40° m-Nitrochlorbenzol, 1,2-Nitrochlorbenzol, 1,4-Nitrochlorbenzol und 2,5-Dichlor-nitrobenzol. Geht man bei der Chlorierung auf höhere Temperaturen, so bilden sich beträchtliche Mengen an Hexachlorbenzol, welches aus dem Nitrobenzol entsteht und nicht aus Benzol.

Die Trennung der verschiedenen Reaktionsprodukte wurde auf physikalischem und chemischem Wege erzielt. Die ungefähren Mengenverhältnisse werden angegeben.

Zürich, Eidgen. Techn. Hochschule, Org. Techn. Laboratorium.

¹⁾ Weitere Details findet man in „Die Chemische Fabrik“, Juli-Heft 1937.