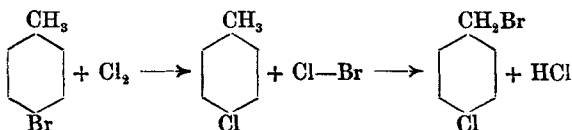


## Zur Substitution aromatischer Kohlenwasserstoffe

Von Fritz Asinger

(Eingegangen am 10. Dezember 1938)

Vor längerer Zeit wurde von mir berichtet<sup>1)</sup>, daß beim Einleiten von Chlor in Bromtoluol bei etwa 180° eine teilweise Verdrängung des Kernbroms stattfindet, welches aber quantitativ wieder in der Seitenkette erscheint, so daß beim Chlorieren eines Monobromtoluols zur Benzylchloridstufe ein Endprodukt resultiert, das laut Gesamthalogenbestimmung das gewünschte Brombenzylchlorid zu sein schien, während aber eine Bestimmung des Seitenkettenhalogens ergab, daß dieses nicht ausschließlich aus Chlor, sondern zu einem beträchtlichen Prozentsatz aus Brom bestand. Für diesen eigenartigen Reaktionsverlauf wurde damals die wahrscheinliche Bildung von Chlor-Brom verantwortlich gemacht. Bei Zutreffen dieser Annahme würde sich, wie bereits dort erwähnt, eine folgendermaßen zu formulierende Reaktion abspielen:



Die Existenz der Verbindung Chlor-Brom wurde besonders in letzter Zeit durch optische Messungen von Barrat und Stein<sup>2)</sup>, deren Ergebnisse auch von Gillam und Morton<sup>3)</sup> bestätigt werden konnten, wieder wahrscheinlich gemacht. Ebenso

<sup>1)</sup> F. Asinger, Monatsh. Chem. 64, 153—160 (1934).

<sup>2)</sup> S. Barrat u. C. P. Stein, Proc. Roy. Soc. A. 122, 583 (1929).

<sup>3)</sup> A. E. Gillam u. R. A. Morton, Proc. Roy. Soc. A. 124, 605 (1929).

schließt Lux<sup>4)</sup> auf Grund von Dampfdruckmessungen aus der Tatsache, daß der unter einem gewissen Druck aus einem Chlor- und Bromgemisch entwickelte Dampf mehr Brom enthält, als dem Dampfdruckverhältnis entspricht, auf die Existenz einer bromhaltigen Verbindung, die flüchtiger ist als Brom und deren Darstellung durch fraktionierte Kondensation des Dampfes gelingt. Desgleichen kommt Jost<sup>5)</sup> wieder durch optische Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß Chlor-Brom selbst bei 230° noch existenzfähig ist. Neuerdings haben Jellinek und Schütza<sup>6)</sup> das Gleichgewicht zwischen Chlor und Brom und Chlor-Brom bei 800° ermittelt und für den Wert

$$K = \frac{p_{\text{Cl}_2} \cdot p_{\text{Br}_2}}{p^2_{\text{Cl-Br}}} = 0,122$$

gefunden, während von Gray und Style<sup>7)</sup> bei Zimmertemperatur für  $K = 0,132$  bis  $0,125$  und von Vesper und Rollefson<sup>8)</sup>  $0,107$  gemessen wurden. Das Dissoziationsgleichgewicht ist nach den vorliegenden Untersuchungen praktisch temperaturunabhängig. Reines Chlorbrom würde also unabhängig von der Temperatur und dem Druck stets zu etwa 60% als Verbindung vorliegen und zu etwa 40% in die Elemente gespalten sein<sup>6)</sup>. Diese Tatsachen im Verein mit den Angaben von Hanson und James<sup>9)</sup>, daß Chlorbrom bedeutend rascher reagiert als die Elemente Chlor und Brom allein<sup>10)</sup>, können für die Deutung des oben angeführten Reaktionsverlaufes bei der Seitenkettenchlorierung von Bromtoluolen und für die folgenden Beobachtungen von Bedeutung sein.

<sup>4)</sup> H. Lux, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1156 (1930).

<sup>5)</sup> W. Jost, Z. physik. Chem. Abt. A **153**, 143 (1931).

<sup>6)</sup> K. Jellinek u. H. Schütza, Z. anorg. allg. Chem. **227**, 52 (1936).

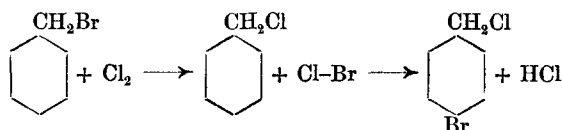
<sup>7)</sup> L. T. M. Gray u. D. W. G. Style, Proc. Roy. Soc. A. **126**, 603 (1930).

<sup>8)</sup> H. G. Vesper u. G. K. Rollefson, J. Amer. chem. Soc. **56**, 620 (1934).

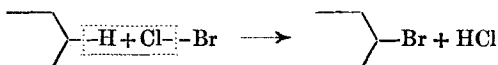
<sup>9)</sup> N. W. Hanson u. Th. C. James, J. chem. Soc. London **1928**, S. 1955, 2979.

<sup>10)</sup> Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  der Addition von Chlorbrom an Zimtsäure z. B., wobei sich Chlorbromzimtsäure bildet, beträgt 104 unter Bedingungen, wo für Chlor allein  $k=0,209$  und für Brom  $k=0,146$  gefunden wurde.

Wie nun gefunden wurde, läßt sich der umgekehrte Fall, nämlich die teilweise Verdrängung des Seitenkettenbroms von Benzylbromid in den Kern verwirklichen. Man erhält, wenn man Benzylbromid in der Kälte bei Gegenwart von Spuren Jod einer Kernchlorierung unterwirft, wieder eine Substanz, deren Gesamthalogenbestimmung auf ein Chlor-Benzylbromid schließen lassen würde, während aber die Seitenkette Chlor, und der Kern Brom enthält. Bei Annahme der Bildung von Chlor-Brom wäre die Formulierung des Prozesses wie folgt vorzunehmen:

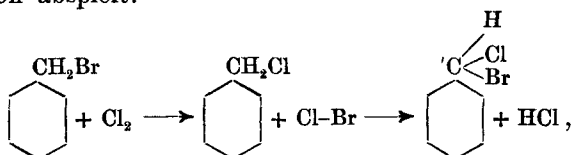


Da das Brom in der Seitenkette verhältnismäßig locker gebunden ist, so ist eine Ablösung dieses durch Chlor in der Kälte ohne weiteres möglich. Warum bei einer Reaktion zwischen Chlor-Brom und einer Toluolmolekel immer das Brom einen Wasserstoff substituiert, erklärt sich dadurch, daß die Wärmetönung bei der Bildung von Chlorwasserstoffgas bedeutend größer ist als bei Bildung von Bromwasserstoffgas, und daher das Chlor mit größerer Kraft den Wasserstoff an sich reißt, während das nun atomar gewordene Brom an seine Stelle tritt.



Während die Verdrängung des Kernbroms bei der Seitenkettenchlorierung von Bromtoluolen in der Hitze mit steigender Temperatur zunimmt, also mehr Kernbrom in die Seitenkette abwandert, so ist dies bei der Kernchlorierung von Benzylbromid umgekehrt, da der Kernbromgehalt bei niedrigerer Temperatur größer ist als bei höherer Temperatur. Im obigen Falle wird eben bei Temperaturerhöhung die Haftfestigkeit des Kernbroms gegenüber dem Chlor immer geringer, während im zweiten Falle die Löslichkeit des Chlors in der Reaktionsflüssigkeit bei sinkender Temperatur steigt und daher die Bildung von Chlor-Brom, welches viel rascher reagiert als Chlor, allein<sup>10)</sup> nach dem Massenwirkungsgesetz begünstigt wird. Aber eine weitere Tatsache

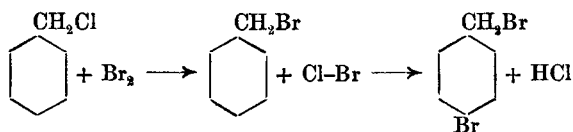
muß bei allen derartigen Reaktionen in Betracht gezogen werden. Bei der Halogenierung von Toluol oder dessen Derivaten spielen sich, wie bekannt, zwei Konkurrenzreaktionen ab, von denen die eine (Seitenkettenhalogenierung) durch Temperaturerhöhung begünstigt wird. Bei Annahme, daß diese Eigenschaft des Toluols auch gegenüber der Verbindung Chlor-Brom besteht, ist damit zu rechnen, daß bei der Chlorierung von Benzylbromid, besonders bei etwas höherer Temperatur, sich folgende Reaktion abspielt:



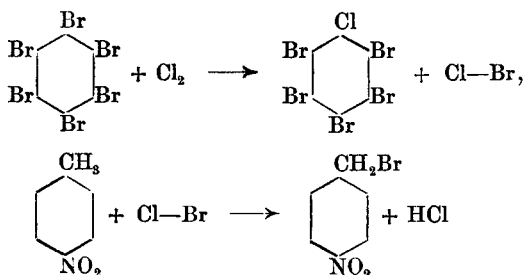
bei der ein wenn auch kleiner Teil des verdrängten Seitenkettenbroms nicht in den Kern, sondern wieder in eine Seitenkette eintritt, so daß, während sich am Ende der Reaktion der gewünschte Chlor und Bromgehalt vorfindet, dennoch eine Fülle von untrennbaren Produkten entstanden ist. Die Verteilung der beiden Halogene auf Kern und Seitenkette wird daher nur bei konstanter Temperatur in Parallelversuchen die gleiche sein können. Während, wie ebenfalls vor längerer Zeit festgestellt werden konnte<sup>11)</sup>, das Kernchlor im Toluol bei der Bromierung bei etwa 200° unangegriffen bleibt (so läßt sich 2-Brom-3,5-dichlor-toluol bei 190—210° zum betreffenden Benzalbromid bromieren), kann aus Benzylchlorid, wenn man es in der Kälte der Kernbromierung unterwirft, das Seitenkettenchlor verdrängt werden, jedoch wandert dieses nicht in den Kern, wie oben das Brom bei der Verdrängung durch Chlor, sondern tritt, nachdem es einem Bromatom den Eintritt in den Molekulkern ermöglicht hat, als Chlorwasserstoffgas aus, so daß man beträchtlich mehr Brom in das Molekül substituieren kann, als nach der normalen Substitutionsreaktion zu erwarten wäre, wo die Hälfte des eingetragenen Broms als Bromwasserstoffgas verloren gehen müßte. Es spielen sich also neben der normalen Bromierung noch folgende Vorgänge ab, die bei der Annahme der Bildung einer chemischen Verbindung Chlor-

<sup>11)</sup> Asinger, J. prakt. Chem. [2] 139, 296 (1934).

Brom den Verlust von Chlor und den Mehrgehalt von Brom erklären würden:



Weitere Versuche, welche in dieser Hinsicht angestellt wurden, ergaben, daß es z. B. gelingt, Brom aus einer bromreichen Substanz in die Seitenkette einer Toluolmolekel zu übertragen, ohne daß dabei Brom verloren geht. Man erhält so aus einem Gemisch von Hexabrombenzol und p-Nitrotoluol beim Einleiten von Chlor bei etwa 200° nach der Trennung der beiden Substanzen ein mit noch unverbrauchtem Nitrotoluol und etwas Nitrobenzylchlorid vermischtes Nitrobenzylbromid, welches etwa 25% Brom und etwa 5% Chlor in der Seitenkette enthält, während die aufgefangenen Gase frei von Brom bzw. von Bromwasserstoff waren. Die Reaktion läßt sich also folgendermaßen formulieren:



### Versuchsteil

#### Chlorierung von Benzylbromid

Benzylbromid wurde nach der bekannten Methode aus Brom und siedendem Toluol hergestellt und durch Destillation i. V. gereinigt. Sdp. 13 mm 84—86.

Gesamtbromgehalt:	Ber. 46,75	Gef. 46,83
Seitenkettenbrom:	„ 46,75	„ 46,86

Kernbrom daher keines.

Beim Einleiten von Chlor in Benzylbromid steigt die Temperatur allmählich bis 100° und elementares Brom entweicht.

Die Chlorierung wurde daher vorgenommen: a) bei Eiskühlung, b) bei etwa 25°.

Versuch a). 17 g (0,1 Mol) Benzylbromid wurden mit 0,01 g Jod versetzt und bis zur Gewichtszunahme von 3,5 g chloriert und die abziehenden Gase in einer halogenfreien und sulfatfreien Bisulfitlösung aufgefangen. Vor der Absorption durch die Bisulfitlösung wurden die Gase durch eine Eis-Kochsalzmischung gekühlt, damit nicht Spuren von Benzylbromid einen Bromgehalt in der Vorlage bedingen. In 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden war die gewünschte Gewichtszunahme erfolgt. Vor jeder Wägung wurden das überschüssige Chlorgas und der Chlorwasserstoff durch kurzes Evakuieren unter Durchleiten von Stickstoff in die Bisulfitlösung getrieben. Das Rohprodukt wurde nach 1-tägigem Stehen über festem Ätzkali ohne weitere Reinigung der Analyse unterworfen. Die Seitenkettenbestimmungen wurden ausnahmslos durch Kochen mit einer alkoholischen Silbernitratlösung vorgenommen.

Gesamthalogen: Berechnet für Chlor-Benzylbromid.

Ber. Br 38,91 Cl 17,26 Gef. Br 39,26 Cl 17,52

Seitenkettenhalogen: Berechnet für Chlor-Benzylbromid.

Ber. Br 38,91 Cl 0,00 Gef. Br 15,80 Cl 11,72

Kernhalogen daher: Berechnet für Chlor-Benzylbromid.

Ber. Br 0,00 Cl 17,26 Gef. Br 23,46 Cl 5,80

Zur Bestimmung des Halogens in der Bisulfitlösung wurde ein aliquoter Teil derselben mit einer salpetersäurehaltigen Lösung von Silbernitrat versetzt und das Halogensilber nach dem Trocknen mit Chlor abgeraucht, wobei kein Gewichtsverlust auftrat.

Versuch b). Die Temperatur im Chlorierungskolben wurde durch Kühlen mit Wasser auf etwa 25° gehalten. Ansonsten wurde genau so verfahren wie bei Versuch a).

Gesamthalogen: Berechnet auf Chlor-Benzylbromid.

Ber. Br 38,91 Cl 17,26 Gef. Br 39,31 Cl 17,13

Seitenkettenhalogen: Berechnet auf Chlor-Benzylbromid.

Ber. Br 38,91 Cl 0,00 Gef. Br 22,91 Cl 9,84

Kernhalogen daher: Berechnet auf Chlor-Benzylbromid

Ber. Br 0,00 Cl 17,26 Gef. Br 16,40 Cl 7,29

## Bromierung des Benzylchlorides

Eine dickwandige Glasflasche, welche mit einem eingeschliffenen, ein Ein- und Ableitungsrohr tragenden Glasverschluß versehen war, wurde mit 8,28 g Brom, 6,65 g reinem Benzylchlorid (0,1 g mehr als der auf 1 Mol Brom berechneten Menge entspricht) und 0,1 g Jod, welche in dünnwandige Proberöhren eingeschmolzen waren, versetzt, die Flasche evakuiert und die Glasröhren zerschlagen. Nachdem die Bromfärbung verschwunden war, was bei Aufbewahrung der Flasche bei Zimmertemperatur im Dunkeln etwa 5 Monate dauerte, wurde das Vakuumgefäß mit Eis gekühlt und die Gase in mehrere, eine sulfatfreie Bisulfitlösung enthaltende Waschflaschen durch einen trockenen Stickstoffstrom getrieben und die Temperatur wieder auf Zimmertemperatur steigen gelassen. Hierauf wurde unter Vorschaltung einer mit Bisulfitlösung beschickten Sicherheitsflasche unter Schütteln schwach evakuiert, wobei keine Bromdämpfe beobachtet wurden und hernach wieder ein Stickstoffstrom durchgeleitet. Dies wurde einige Male wiederholt. Der Inhalt der Flasche wurde dann in eine Glasschale gegossen und 24 Stdn. über Ätzkali stehen gelassen, und hernach der Analyse unterworfen (Nr. 1). Das Ätzkali wurde in Wasser gelöst und nach Neutralisation mit Salpetersäure der Bisulfitlösung zugesetzt. Zur quantitativen Gewinnung des Bromierungsproduktes wurde der Rest in der Flasche in Äther gelöst, mit verd. Bisulfitlösung geschüttelt und diese mit der restlichen Bisulfitlösung vereinigt. Der Äther wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der Rückstand nach dem Erkalten 24 Stunden über konz. Schwefelsäure stehen gelassen und ebenfalls analysiert (Nr. 2).  
Gesamtausbeute an Bromierungsprodukt 11,03 g.

## Analyse Nr. 1

Gesamthalogen: Berechnet auf Brom-Benzylchlorid.

Ber. Br 38,91 Cl 17,26 Gef. Br 57,03 Cl 3,44

Seitenkettenhalogen: Berechnet auf Brom-Benzylchlorid.

Ber. Br 0,00 Cl 17,26 Gef. Br 22,90 Cl 3,58

Kernhalogen daher: Berechnet auf Brom-Benzylchlorid.

Ber. Br 38,91 Cl 0,00 Gef. Br 34,13 Cl 0,00

## Analyse Nr. 2

Gesamthalogen: Berechnet auf Brom-Benzylchlorid.

Ber. Br 38,91 Cl 17,26 Gef. Br 56,86 Cl 3,40

Seitenkettenhalogen: Berechnet auf Brom-Benzylchlorid.

Ber. Br 0,00 Cl 17,26 Gef. Br 22,38 Cl 3,26

Kernhalogen daher: Berechnet auf Brom-Benzylchlorid.

Ber. Br 33,91 Cl 0,00 Gef. Br 34,48 Cl 0,14 (0,00)

Die vereinigten Bisulfitlösungen waren sulfatfrei, es war also nach der Reaktion kein elementares Halogen mehr vorhanden. In einem aliquoten Teil wurde das Halogen bestimmt.

Bei normaler Bromierung müßten 4,14 g Brom und 0,00 g Chlor in der Bisulfitlösung vorhanden sein. Es wurde aber gefunden:

1,88 g Brom und 1,474 g Chlor.

### Chlorierung eines Gemisches von Hexabrombenzol und p-Nitrotoluol

13,80 g p-Nitrotoluol ( $\frac{1}{10}$  Mol) und 16,50 g Hexabrombenzol ( $\frac{3}{100}$  Mol) wurden bei etwa 200° mit 3,5 g Chlor beladen und die abziehenden Gase in Bisulfitlösung aufgefangen. Das Chlorierungsprodukt wurde dann mit Äther extrahiert, worin hochhalogenierte Benzole fast unlöslich sind. Der in Äther leicht lösliche Bestandteil, bestehend aus einem Gemisch von unverbrauchtem p-Nitrotoluol, p-Nitrobenzylchlorid und p-Nitrobenzylbromid wurde nicht weiter getrennt, um einen besseren Überblick über die Verteilung der Halogene in den Seitenketten zu erhalten. Während die abziehenden Gase frei von Brom waren, wurden in dem Ätherextrakt 24,96% Seitenkettenbrom und 4,83% Seitenkettenchlor gefunden. Für reines p-Nitrobenzylbromid berechnet sich 37,92% Seitenkettenbrom.

Diese Arbeit wurde in den Jahren 1934—1935 am Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule in Wien ausgeführt.