

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

Über die Chlorierung des Anisols

Von C. Weygand

Experimentell bearbeitet von K. Vogel¹⁾

(Eingegangen am 24. April 1940)

Bei der Einwirkung von Chlor auf Anisol wurden bisher, obwohl natürlich auch mit einem Angriff auf die Methylgruppe zu rechnen ist, nur kernsubstituierte Produkte gefaßt. So hat schon L. Hugounenq²⁾ nach dem Anisylchlorid oder Chlor-methyl-phenyläther, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2Cl$, gesucht, ohne es indessen aus den Produkten der Anisolchlorierung abtrennen zu können. Später haben Bentley, Haworth und Perkin³⁾ vergeblich versucht, die Substanz aus Methylenchlorid zu gewinnen, und noch neuerdings ist W. R. Kirner⁴⁾ mit anderen Methoden ebensowenig erfolgreich gewesen.

Daran, daß die fragliche Verbindung aus Anisol und Chlor unter geeigneten Bedingungen entsteht, war wie gesagt nicht zu zweifeln; man mußte aber darauf bedacht sein, solche Bedingungen zu ermitteln, unter denen daneben nur solche Begleiter auftreten, die sich durch Destillation abtrennen lassen, da wegen der zu erwartenden Empfindlichkeit andere Methoden der Aufarbeitung nicht in Frage kamen.

Die Anisolchlorierung wurde daher erneut untersucht.

1. Chlorierung des flüssigen Anisols

Leitet man im Licht trockenes Chlor in auf 150—160° erhitztes Anisol, so nehmen z. B. 53 g unter Volumvergrößerung

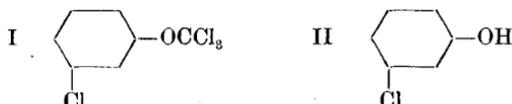
¹⁾ D 15, Leipzig 1939.

²⁾ Ann. Chim. (6) 20, 551 (1890).

³⁾ J. chem. Soc. (London) 69, 166 (1896).

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 48, 2747 (1926).

um ein Drittel 63,5 g auf. Beim Fraktionieren erhält man Produkte mit wechselndem Chlorgehalt, wovon ein Teil leicht verseifbar ist. In der unter 6,5 mm von 118—122° siedenden Fraktion fanden sich z. B. 35,8% leicht verseifbares Chlor, wobei ein in Wasser unlöslicher Rückstand beobachtet wurde, der nach dem Schmelzpunkt (122°) aus *m*-Dichlorphenyl-kohlensäureester bestand. Diese Substanz kann wohl nur aus ω -Trichlor-*m*-chlor-anisol (I) und *m*-Chlorphenol (II) entstanden sein. Hieraus folgt, daß in flüssigem Anisol bei höheren Temperaturen 1. die



Methylgruppe mit Chlor reagiert, 2. außerdem der Kern chloriert wird und 3. die Ätherbindung aufgespalten wird.

Durch sorgfältiges Ausfraktionieren wurden Anteile erhalten, in denen etwa die Hälfte aus nur in der Seitenkette substituierten Produkten bestand, wie die Analysen zeigten.

Ein bis zu 190° erhitzter, im übrigen in gleicher Weise durchgeführter Ansatz ließ erkennen, daß die Anisylchloride so nicht zu isolieren sein würden, da die entstehenden Produkte offensichtlich viel zu zahlreiche Komponenten enthalten, als daß man sie durch Fraktionieren trennen könnte. Immerhin stieg in einer unter 1 mm von 89—91° siedenden Fraktion der Gehalt an verseifbarem Chlor auf 43,1%, also bereits über den für ω -Dichloranisol errechneten Wert von 40,1% hinaus.

Bessere Resultate konnten in der Dampfphase erwartet werden.

2. Chlorierung von Anisoldampf bei gewöhnlichem Druck

Da bei der Chlorierung gebildeter Chlorwasserstoff nach C. Graebe¹⁾ erst oberhalb von 130° auf Anisol spaltend einwirkt, war zu hoffen, daß dieser Umstand bei kurzer Verweilzeit im Reaktionsraum nicht allzusehr stören würde.

Die Umsetzung vollzog sich in einem 500 ccm fassenden, im Luftbad erhitzten Rundkolben mit darin angebrachtem Thermometer und bis dicht unter die Mitte reichendem Ein-

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 139, 150 (1866).

leitungsrohr für trockenes Chlor. Das Anisol tropfte aus einem Habntrichter zu, die Dämpfe gelangten über einen absteigenden Kühler in die 500 ccm fassende Vorlage, durch die trockene Luft gesaugt wurde, um überschüssiges Chlor und Chlorwasserstoff möglichst zu entfernen. Das Aggregat war mit Normal-schliffen ausgestattet und wurde mit einer 500-Watt Osramlampe angestrahlt.

Bei den Vorversuchen zeigte sich, daß man durch Abstimmen der Tropfgeschwindigkeit des Anisols und der Strömungsgeschwindigkeit des Chlors sorgfältig eine Temperatur von 220—225° einhalten muß. Schon wenig über 235° tritt unter Feuererscheinung Rußbildung ein. Zweckmäßig bringt man am Anfang eine Menge Anisol in den Kolben, läßt verdampfen und beginnt erst dann mit dem Chloreinleiten und dem Zutropfen weiteren Anisols.

Bei ungestörtem Verlauf erhält man aus 125 ccm Anisol in 60—90 Minuten etwa 150 ccm Reaktionsprodukt in der Vorlage.

Noch in geringer Menge gelöster Chlorwasserstoff und Chlor lassen sich durch mehrstündiges Abpumpen im Wasserstrahlvakuum weitgehend entfernen. Der Rückstand riecht im Unterschied zu dem in flüssiger Phase erhaltenen Produkt von vornherein stechend, erstickend und reizt die Schleimhäute heftig.

Beim Fraktionieren wurden außer unverändertem Anisol wieder Anteile von wechselndem Chlorgehalt erhalten. In einer Fraktion mit den Siedegrenzen 54,2—56,5° unter 0,6 mm wurden 18,3% verseifbares Chlor gefunden, der Gesamtchlorgehalt betrug im Mittel von zwei Bestimmungen 18,4%; Kernchlor war in dieser wie auch in anderen, entsprechend untersuchten, weiter unten behandelten Fraktionen also praktisch nicht mehr enthalten. Die Gewinnung der reinen Anisylchloride schien daher keine besonderen Schwierigkeiten zu bereiten.

Das war aber doch nicht so; schon beim Fraktionieren des Rohprodukts war aufgefallen, daß der Gehalt an verseifbarem Chlor mit steigender Siedetemperatur zwar zunächst anstieg, von maximal 19,6% aber wieder auf 13,9% zurückging, um erst dann wieder bis auf 29% anzuwachsen. Es mußte also, nach dem Ergebnis der Chlorbestimmungen, eine chlorfreie Beimengung vorhanden sein, die natürlich nicht das

viel tiefer siedende Anisol selbst sein konnte. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um das schon bekannte, bei 197—200° siedende Formaldehyd-methyl-phenylacetal¹⁾, das aus Anisylchlorid und Methanol leicht entstehen könnte, wenn das letztere bei der Chlorwasserstoffspaltung des Anisols auftritt, und das dann vom Anisylchlorid durch Destillieren kaum zu trennen ist.

Ausgehend von einer unter 0,6 mm von 47—53,3° siedenden Fraktion gelang es, dem errechneten Chlorgehalt für Anisylchlorid schon ziemlich nahe zu kommen. Das Material wurde auf 40° erwärmt und mit einer durch Äther-Kohlensäure gekühlten Vorlage verbunden, worin sich im Lauf von 7 Stunden reines Anisol kondensierte und erstarrte. Der Rückstand enthielt jetzt 22,94% verseifbares Chlor, also nur 1,9% weniger als reines Anisylchlorid. Der Siedepunkt wurde bei Atmosphärendruck zu 200,5° gefunden, was die Schwierigkeit der Trennung vom acetalartigen Begleiter erklärt.

Da aus denjenigen Fraktionen, die nahe am vermutlichen Siedepunkt des reinen Anisylchlorids übergehen, dieses also vermutlich gerade nicht zu erhalten sein würde, wurde eine etwas höher, unter 0,6 mm von 57—64° übergehende herangezogen, die nach der Analyse 27,99% verseifbares Chlor enthielt. Sie wurde mit der im Vakuum vom Anisol befreiten Menge vereinigt und erneut sorgfältig ausfraktioniert. Dabei blieben von insgesamt 60 ccm nun 45 ccm einer unter 3 mm von 62—64° siedenden Mittelfraktion übrig. Sie enthielt 23,97% verseifbares Chlor gegen 24,87% d. Th. für Anisylchlorid.

Die Substanz ist farblos, leicht beweglich, sie zersetzt sich an der Luft unter Chlorwasserstoffentwicklung und unter Bildung von rötlichen, festen Verharzungsprodukten. Im verschlossenen Gefäß hielt sie sich zunächst unverändert. Nach einigen Wochen zersetzte sie sich jedoch über Nacht explosionsartig, wobei die Flasche teilweise zertrümmert wurde, zu einem rotbraunen bakelitähnlichen Harz, was bei der eigentümlichen Struktur der Substanz im Grunde nicht verwunderlich ist.

Aus höher siedenden Anteilen konnte das ω -Dichloranisol angereichert werden; eine Fraktion mit den Siedegrenzen 68,6 bis

¹⁾ Breslauer u. Pictet, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 3785 (1907).

76,0° unter 0,6 mm enthielt statt 40,1% d. Th. 37,5% verseifbares Chlor.

3. Chlorierung von Anisoldampf im Vakuum

Es lag nahe, die Chlorierung im Dampf bei so tiefen Temperaturen zu versuchen, daß eine Chlorwasserstoffspaltung des Anisols nicht eintreten konnte. So wurden in der beschriebenen Apparatur z. B. 100 ccm Anisol bei Wasserstrahlvakuum mit Chlor umgesetzt. Die Temperatur im Reaktionsraum lag bei 122°. Das Ergebnis war ungünstig, die an verseifbarem Chlor reichste Fraktion, 56—58° unter 0,6 mm, zeigte nur einen Gehalt von 8,69%, aber außerdem fast ebensoviel Kernchlor.

Die experimentellen Einzelheiten sind in der Dissertation¹⁾ angegeben.

Zur Bestimmung des verseifbaren Chlors wurden stets etwa 0,2 g genau abgewogen, mit 25 ccm 80%-igem Alkohol übergossen und sofort mit einer abgemessenen Menge überschüssiger n/10-Natronlauge versetzt. Das Gemisch blieb 20 Minuten verschlossen stehen, wurde dann 30 Sekunden lang zum Sieden erhitzt und sofort gegen Methylrot mit n/10-Salzsäure titriert.

Bei der Verseifung tritt der bekannte fruchtartige Geruch nach Formaldehyd-äthyl-phenylacetal auf.

¹⁾ Diss. Leipzig 1939.