

Beiträge zur Chlorierung von Phenolhomologen

Über die Chlorierung von 1,3,5- und 1,2,5-Xylenol

VON HEINZ MÜLLER UND HELMUT LINDE

Inhaltsübersicht

Zur Aufklärung verschiedener Reaktionen, die bei der Einwirkung von Chlor auf technische Xylenolgemische ablaufen, wurden Versuche mit Modellsubstanzen durchgeführt. Diese Versuche brachten eine Vertiefung der Kenntnisse über die Chlorierung von Phenolen und über die Darstellung von chlorierten Chinonen aus phenolischen Körpern.

1. Einleitung

Wie wir an anderer Stelle¹⁾ bei der Untersuchung der Chlorierung von technischem Xylenol berichteten, folgerten wir aus den dort durchgeführten Versuchen, daß, nachdem die zur phenolischen OH-Gruppe o- und p- ständigen Wasserstoffatome substituiert waren, die weitere Chloranlagerung unter gewöhnlichen Bedingungen des Druckes und der Temperatur die Aufhebung des aromatischen Systems unter Bildung von Cyclohexadienonen und Cyclohexenonen ergab. Die Chlorierung des Xylenols in Wasser bzw. verdünnten Säuren führte uns zu Chlorchinonen. Die Versuche mit Modellsubstanzen sollten die Auffassung von der Chlorierung bestätigen und den Zusammenhang zwischen der Chlorchinonbildung und der Chlorierung der Phenole aufzeigen.

Nachstehend berichten wir über Versuche, die mit 1,3,5- und 1,2,5-Xylenol durchgeführt worden sind (1 = Stellung der Hydroxylenol-Gruppe). Später sollen weitere Arbeiten über die Chlorierung anderer Phenole veröffentlicht werden.

Es lag im Wesen der Arbeit, daß die niedrigen Chlorierungsstufen der Phenole nur soweit Beachtung fanden, wie sie zur Deutung des Reaktionsablaufs erforderlich waren, oder soweit neue bessere Darstellungsmethoden für bestimmte Verbindungen aufgezeigt werden konnten. Es ist allgemein bekannt, daß bei Chloreinwirkung auf Phenole anfangs die o- und p-ständigen Wasserstoffatome substituiert

¹⁾ H. MÜLLER u. H. LINDE, Über die Chlorierung des techn. Xylenols; H. LINDE u. H. MÜLLER, Die Darstellung von chlor. Chinonen aus dem techn. Xylenolgemisch, *Chemische Technik* **7**, 382–86 (1956) u. im Druck.

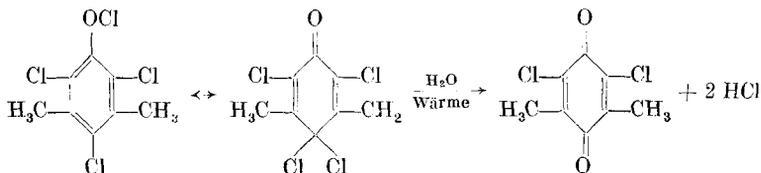
werden. In der vorliegenden Arbeit interessierte erst die danach folgende weitere Chloraufnahme der Phenole und Folgereaktionen.

2. Versuche mit 1,3,5-Xylenol

Vom 1,3,5-Xylenol ausgehend erhielten bereits AUWERS, MÜRBE und SAUERWEIN²⁾ durch Chlorierung in Eisessig das 2,4,4,6-Tetrachlor-3,5-dimethylcyclohexadien-2,5-on-1. In Anlehnung an unsere Versuche mit den technischen Xylenolen führten wir die Chlorierung ohne Lösungsmittel durch. Als Methode, die vor allen Dingen den Chlorierungsbedingungen während der 1. Stufe der Chinonbildung aus technischen Phenolen entsprach¹⁾, wurde die Chlorierung der Modellsubstanzen in Wasser bzw. verdünnten Säuren angesehen.

Die Chlorierung des 1,3,5-Xylenols in wäßriger Dispersion ergab bei Temperaturen um 0° in fast quantitativer Ausbeute 2,4,4,6-Tetrachlor-3,5-dimethylcyclohexadien-2,5-on-1. Bei verschiedenen Ansätzen war dem Cyclohexadienon etwas 2,6-Dichlor-3,5-dimethylbenzochinon beigemischt. Der Chinonanteil stieg mit der Reaktionstemperatur.

Bei einigen Versuchen wurde bei der Umkristallisation kleiner Teile des Reaktionsprodukts in Methanol ein Produkt von Fp. 51° gefunden, dessen Schmelzpunkt bei wiederholter Bestimmung im selben Röhrchen auf einen Endwert von etwa 70° anstieg. DENIVELLE und FORT³⁾ geben für das Hypochlorit des 2,4,6-Trichlor-3,5-Xylenols einen Schmelzpunkt von 69–70° an. Wahrscheinlich stellte das von uns erhaltene Produkt ebenfalls den Unterchlorsäureester des Trichlor-3,5-xylenol dar, der tautomeren Form des Cyclohexadienons. Bei der Umkristallisation größerer Anteile, wobei naturgemäß länger erhitzt werden mußte, konnte nur die Cyclohexadienonform isoliert werden. Es ist anzunehmen, daß in Lösung beide Formen im Gleichgewicht vorliegen, wie die nachfolgend beschriebene hydrolytische Spaltung zeigte.



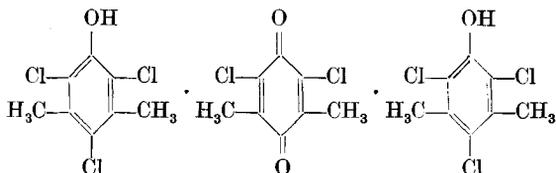
Das 2,4,4,6-Tetrachlor-3,5-dimethylcyclohexadien-2,5-on-1 ließ sich in der Wärme unter der Einwirkung von Wasser glatt in das 2,6-Dichlor-3,5-dimethylbenzochinon überführen. Diese Reaktion ist am

²⁾ K.V. AUWERS, E. MÜRBE u. K. SAUERWEIN, Fortschritte der chem. Physik **18**, Heft 2, S. 20.

³⁾ L. DENIVELLE u. R. FORT, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **235**, 1514–1516 (1952).

besten in mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln, wie Essigsäure oder Methanol, durchführbar. Wir benutzten 80% Essigsäure und 70–80proz. Methanol beim Siedepunkt der jeweiligen Mischung. Im ersten Falle war die Chinonbildung in 4 Stunden, im zweiten Falle in 8 Stunden beendet. Der Grund hierfür ist sicher die höhere Reaktionstemperatur der siedenden Essigsäure. Ebenfalls konnte die hydrolytische Spaltung in wäßriger Suspension erreicht werden. Die Lösung färbte sich am Anfang dunkelrot, um sich dann langsam nach gelb hin aufzuhellen.

Neben dem gelben Chlorchinon fiel als Endprodukt eine Verbindung an, die in schönen roten Kristallen kristallisierte. Zwischen 118–119° schlug ihre Farbe nach gelb um. Der Schmelzbereich lag zwischen 135–155°. Die Verbindung erwies sich als eine Molekülverbindung, bestehend aus 2 Molen 2,4,6-Trichlor-3,5-dimethylphenol und 1 Mol 2,6-Dichlor-3,5-dimethylbenzochinon. Sie ist gleich der von RAIFORD und KAISER⁴⁾ beschriebenen Anlagerungsverbindung, die die Genannten in 48% Ausbeute bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf 2,4,6-Trichlor-3,5-Xylenol in Essigsäure erhielten.



Die Anlagerungsverbindung konnte in einfacher Weise in 100% Ausbeute dargestellt werden, indem die entsprechenden Mengen der Ausgangskomponenten in Petroläther gelöst wurden. Beim vorsichtigen Abkühlen kristallisierten 88% in schönen roten Kristallen aus. Die restlichen 12% konnten nach dem Verdampfen des Äthers gewonnen werden. Die Molgewichtsbestimmung der Anlagerungsverbindung gelingt nicht auf kryoskopischem oder ebullioskopischem Wege, da in Lösungen die Komponenten getrennt vorliegen. Wir gelangten zur oben genannten Zusammensetzung durch die synthetische Methode und den quantitativen Umsatz bei der Anwendung des molaren Verhältnisses 1:2 sowie durch die Auswertung der C–H- und Cl-Analysen.

In der Methode zur Darstellung von Chlorphenochinonen durch Auflösen und Kristallisieren von Chlorchinonen und Chloralkylphenolen in Petrolbenzin besteht eine mannigfaltige Möglichkeit zur Darstellung von Molekülverbindungen dieser Komponenten. Diese Anlagerungsverbindungen sind nicht so sehr durch den Schmelzbereich charak-

⁴⁾ L. C. RAIFORD u. D. W. KAISER, *J. Org. Chemistry* **4**, 565–567 (1939) Huntress: *Org. Chlorine Compounds* 3:4713.

terisiert, der sich über 20—30° erstrecken kann, sondern durch die Temperatur des Farbwechsels von rot nach gelb. Die Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung einiger so dargestellter Chlorphenochinone.

Durch die bereits genannten und noch folgenden Versuche konnte die Chlorcyclohexadienonstufe mit durch 2 Cloratomen besetzter 4-Stellung zum Sauerstoff als Vorstufe zur Bildung von chlorierten Chinonen aus Phenolabkömmlingen, wie sie von uns beim technischen Xylenolgemisch rein empirisch gefunden worden ist, bestätigt werden.

Ebenfalls kann man durch die Darstellung von p-Chinonen die Struktur des 2, 4, 4, 6-Tetrachlor-3, 5-dimethylcyclohexadien-2, 5-on-1 als gesichert ansehen und die Struktur eines möglichen 2, 2, 4, 6-Tetrachlor-3, 5-dimethylcyclohexadien-2, 5-on-1 ausschließen.

Das Auftreten des 2, 4, 6-Trichlor-3, 5-dimethylphenols bei der hydrolytischen Spaltung des 2, 4, 4, 6-Tetrachlor-3, 5-dimethylcyclohexadien-2, 5-on-1 — es bildet mit dem Chinon die rote Anlagerungsverbindung — läßt sich durch die Verseifung des Unterchlorsäureesters erklären. Diese Esterform steht mit dem Chlorcyclohexadienon in tautomerer Beziehung. Zwischen beiden Formen stellt sich demnach ein vom jeweiligen Lösungsmittel abhängiges Gleichgewicht ein, das bei unseren Versuchen weit auf der Seite des Cyclohexadienons lag.

Die Reduktion des 2, 4, 4, 6-Tetrachlor-3, 5-dimethylcyclohexadien-2, 5-on-1 mit Zink ergibt, wie bekannt, das 2, 4, 6-Trichlor-3, 5-xylenol. Wird die Reduktion des genannten Chlorcyclohexadienons mit SO_2 in wäßriger Phase durchgeführt, so erhält man in der Wärme folgende Verbindungen nebeneinander:

2, 4, 6-Trichlor-3, 5-dimethylphenol

2, 6-Dichlor-3, 5-dimethylbenzochinon

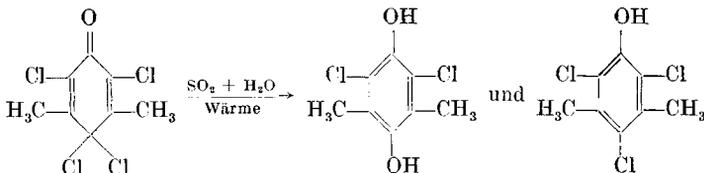
Die Anlagerungsverbindung bestehend aus 2 Molen

Chlorxylenol · 1 Mol Chlorchinon

2, 6-Dichlor-3, 5-dimethylhydrochinon

sowie das schwarze Chinhydron aus den angeführten Chinon- und Hydrochinonverbindungen.

Bei weitgehendster Reduktion vereinheitlicht sich das Reaktionsprodukt zu einem Gemisch, bestehend aus dem 2, 4, 6-Trichlor-3, 5-dimethylphenol und dem 2, 6-Dichlor-3, 5-dimethylhydrochinon.



AUWERS, MÜRBE, SAUERWEIN berichten²⁾, daß mit warmer Natronlauge Zersetzung des Tetrachlor-3,5-dimethylcyclohexadien-2,5-on-1 eintrat. Bei der Nacharbeitung dieses Versuches ist aus dem getrockneten Zersetzungsprodukt, das mit Säure ausgefällt worden war, ein größerer Anteil als 2,4,6-Trichlor-3,5-dimethylphenol abgetrennt worden.

Bei der Darstellung des 2,6-Dichlor-3,5-dimethylbenzochinons durch Chlorieren von 1,3,5-Xylenol in wäßriger Phase unter Zusatz von 15–30% H_2SO_4 , bzw. unter vorangehender Sulfonierung des Xylenols, konnte das entsprechende Chlorchinon in 90–100% Ausbeute erhalten werden. Das Phenochinon wurde hierbei als Zwischenverbindung ebenfalls isoliert. Das Cyclohexadienon ist nach dem vorhergehend Dargestellten als wichtigste Zwischenstufe als sicher anzunehmen, obgleich es unter den zum technischen Verfahren entwickelten obigen Ansatzbedingungen bei der Reaktion nicht gefaßt wurde. Die Trichlorxylenolkomponente des Phenochinons wird im Gang der Reaktion stets wieder über das Tetrachlorcyclohexadienon zum entsprechenden Chinon und etwas Trichlorxylenol umgesetzt, das erneut in die Reaktion eintritt, so daß man im günstigsten Falle, wie er beim 1,3,5-Xylenol zu erreichen ist, einen 100proz. Umsatz der Phenolkomponente zum Chinon erhalten kann.

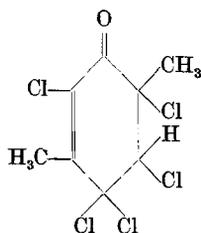
Tabelle 1

Chinonkomponente	Chlorphenolkomponente	Farbumschlag	Schmelzbereich
3,5,6-Trichlor-2-methylbenzochinon	2,4,6-Trichlor-3,5-Xylenol	96—98	148—154
2,6-Dichlor-3,5-dimethylbenzochinon	2,4,6-Trichlor-3,5-Xylenol	118—120	138—154
2,6-Dichlor-3,5-dimethylbenzochinon	3,4,5,6-Tetrachlor-o-Kresol	79—81	124—154
3,6-Dichlor-2,5-dimethylbenzochinon	2,4,6-Trichlor-3,5-Xylenol	125—126	132—154
3,6-Dichlor-2,5-dimethylbenzochinon	3,4,5,6-Tetrachlor-o-Kresol	83—85	135—158

3. Versuche mit 1,2,5-Xylenol

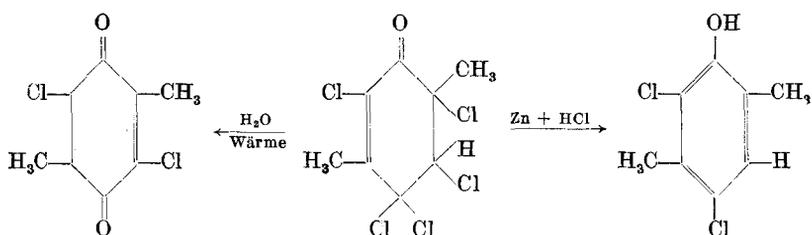
Die Chlorierung des 1,2,5-Xylenols wurde analog wie beim 1,3,5-Xylenol angegeben durchgeführt. Jedoch ist an Stelle des zu erwartenden Tri- oder Tetrachlorderivates eine Pentachlorverbindung (75–78%)

neben einem öligen Anteil (22–25%) erhalten worden. Das kristalline Produkt erwies sich als einheitlich und schmolz nach Umkristallisieren in wasserfreiem Alkohol oder Petrolbenzin zwischen 131–133° unter Abspaltung von Salzsäure. Ihm ist die Formel eines 2,3,4,4,6-Pentachlor-2,5-dimethylcyclohexen-5-on-1 zuzuordnen, die sich aus dem nachstehendem Verhalten ergab.



Beim ungefähr achtstündigen Kochen mit 80proz. wäßriger Essigsäure bzw. beim noch längerem Kochen mit wäßrigem Methanol wurde aus dem Pentachlor-2,5-dimethylcyclohexen-5-on-1 das bekannte 3,6-Dichlor-2,5-dimethylbenzochinon (Fp. = 178°) erhalten.

Die Reduktion der Pentachlorverbindung mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung ergab das 4,6-Dichlor-2,5-Xylenol (Fp. 84°). Das 4,6-Dichlor-2,5-Xylenol wurde von DATTA und BHOT MIK beschrieben⁵⁾, die es beim Sättigen einer Lösung einer nicht näher beschriebenen p-Xylenol-monosulfosäure mit Chlor erhielten.

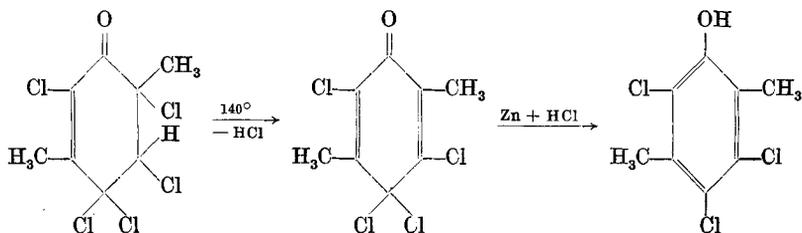


Beim Erhitzen des 2,3,4,4,6-Pentachlor-2,5-dimethylcyclohexen-5-on-1 während 8 Stunden auf 140° wurde pro Mol Hexenon ein Mol Chlorwasserstoff abgespalten. Die erhaltene Verbindung vom Fp. 55 bis 56° war in allen üblichen Lösungsmitteln gut löslich. Nach dem chemischen Verhalten und der Chlorbestimmung wird für die Verbindung die Formel eines 3,4,4,6-Tetrachlor-2,5-dimethylcyclohexadien-2,5-on-1 bzw. eines 3,4,6-Trichlor-2,5-dimethylphenolunterchlorsäureesters, der tautomeren Form, zu diskutieren sein.

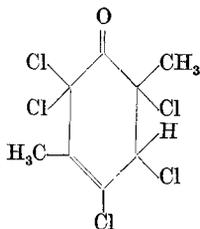
⁵⁾ R. L. DATTA u. J. C. BHOUMIK, J. Amer. chem. Soc. **43**, 314 (1921).

Bei der hydrolytischen Spaltung mit wasserhaltigen Lösungsmitteln wurde aus dem Tetrachlorderivat ebenfalls das 3,6-Dichlor-2,5-dimethylbenzochinon erhalten. Diese Reaktion spricht für eine Cyclohexadienonstruktur der Tetrachlorverbindung, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, daß in Lösung sich die phenolische Esterform leicht ins Gleichgewicht mit der Cyclohexadienonform setzt.

Die Reduktion der genannten Tetrachlorverbindung führte glatt zum 3,4,6-Trichlor-2,5-dimethylphenol (Fp. 175–176°). Das Trichlorxylenol wurde nach Umkristallisieren in Wasser-Methanol in langen, weißen Nadeln erhalten. Auf dem angegebenen Weg läßt sich das 3,4,6-Trichlor-2,5-dimethylphenol aus dem 1,2,5-Xylenol darstellen. 3,4,6-Trichlor-2,5-dimethylphenol wurde von BUREŠ und RUBEŠ⁶⁾ als in mattgrünen Nadeln kristallisierend beschrieben, wobei die Darstellung über das 3,4,6-Trichlor-2,5-dimethylanilin verlief.



Aus dem Öl, das bei der Chlorierung des 1,2,5-Xylenols in 22 bis 25% Ausbeute anfiel, kristallisierte nach einiger Zeit in ungefähr 2% Anfall eine weitere Pentachlorverbindung mit einem Fp. von 98° aus. Diese Verbindung ließ sich ebenfalls zum 4,6-Dichlor-2,5-Xylenol (Fp. 84°) reduzieren. Im Gegensatz zum 2,3,4,4,6-Pentachlor-2,5-dimethylcyclohexen-5-on-1 konnte aus dem obigen Pentachlorderivat durch hydrolytische Spaltung auch nach tagelangem Kochen kein Chinon erhalten werden. Nach diesen Untersuchungen diskutieren wir für die Verbindung vom Fp. 98° die Formel eines 2,3,4,6,6-Pentachlor-2,5-dimethylcyclohexen-4-on-1.



⁶⁾ E. BUREŠ u. T. RUBEŠ, Časopis Československého, Lékárnictva 8, 225–231 u. 258–264 (1928).

Während bei der Chlorierung des 1,3,5-Xylenol praktisch nur die zum Chinon verseifbare Form des 2,4,4,6-Tetrachlor-3,5-dimethylcyclohexadien-2,5-on-1 entsteht, findet man beim 1,2,5-Xylenol eine weitere Isomerie. Das an Sauerstoff gebundene Chlor der angenommenen Zwischenstufe des Chlorphenolunterchlorsäureester lagert sich nicht nur in die p-Stellung, sondern ebenfalls in die o-Stellung zum Sauerstoff um. Diese Reaktion scheint nach unseren Untersuchungen in allen Fällen dann einzutreten, wenn an einer o- oder p-Stellung des Phenols ein Alkylrest gebunden ist. Die o-Verbindungen sind bei der hydrolytischen Spaltung nicht zum Chinon verseifbar. Man hat in der Methode der hydrolytischen Spaltung demnach ein Mittel zur Strukturbestimmung der Chlorcyclohexenone bzw. -hexadienone. Ganz allgemein findet man bei Phenolen, deren o- und p-Stellungen frei sind, wie Phenol, m-Kresol, 1,3,5-Xylenol bei längerer Chlorierung in wäßrig-saurem Medium 90–100proz. Chinonausbeuten, was darauf schließen läßt, daß hierbei in weitgehendstem Maße nur die p-Doppelchlorcyclohexadienonverbindung als Zwischenstufe der Chlorierung anzunehmen ist. Mit Xylenolen, deren o- oder p-Stellung teilweise oder ganz durch Alkylgruppen besetzt sind, sind bei der Darstellung von chlorierten Chinonen unter den Bedingungen, die im experimentellen Teil beschrieben werden, immer nur geringere Ausbeuten zu erhalten. Aus 1,2,5-Xylenol konnte im besten Falle 77% der theoretisch möglichen Menge an 3,6-Dichlor-2,5-dimethylbenzochinon erhalten werden.

Experimenteller Teil

2,3,4,4,6-Pentachlor-2,5-dimethylcyclohexen-5-on-1

20 g 1,2,5-Xylenol in 200 g Wasser

wurden unter Kühlung (0–5°) und unter gutem Rühren erschöpfend chloriert. Das Ende der Reaktion war durch das Auftreten eines dicken Kristallbreies gekennzeichnet. Die Kristalle wurden vom mitentstandenen Öl durch Absaugen getrennt und mit kaltem Methanol gewaschen.

Ausbeute 75–78% Umkristallisation aus Petrolbenzin. Fp. 132–133°.

gefunden:	berechnet für $C_8H_7O_1Cl_5$
C 32,47	C 32,38
H 2,46	H 2,36
Cl 59,3	Cl 59,5.

3,4,4,6-Tetrachlor-2,5-dimethylcyclohexadien-2,5-on-1

5 g 2,3,4,4,6-Pentachlor-2,5-dimethylcyclohexen-5-on-1 wurden 8 Stunden im Ölbad auf 140° erwärmt. Ausbeute an Tetrachlorverbindung etwa 3 g (annähernd 65%).

Daneben entstand ein öliges Produkt, aus dem weiteres Tetrachlorcyclohexadienon auskristallisierte. Fp. 55–56°.

Cl berechnet für $C_8H_6O_1Cl_4$	54,55
Cl gefunden	54,28.

4,6-Dichlor-2,5-dimethylphenol

2 g 2,3,4,4,6-Pentachlor-2,5-dimethylcyclohexen-5-on-1
2 g Zink,
30 cm Methanol.

Das Pentachlorderivat wurde in Methanol gelöst, das Zink hinzugefügt und bis zum vollständigen Umsatzes des Metalles nach und nach konzentrierte Salzsäure dazugetrofft. Falls ein Niederschlag des Ausgangsmaterials entsteht, so kann die Reaktion unter Erwärmen vorgenommen werden. Nach Beendigung der Reaktion wurde das 4,6-Dichlor-2,5-dimethylphenol durch Zusatz weniger Tropfen Wasser auskristallisiert. Ausbeute quantitativ Fp. 84°.

Cl berechnet für $C_8H_8O_1Cl_2$	37,3
Cl gefunden	37,5.

2,3,4,6,6-Pentachlor-2,5-dimethylcyclohexen-4-on-1

Diese Verbindung wurde in geringer Menge aus dem Öl erhalten, das bei der Chlorierung des 1,2,5-Xylenols zum 2,3,4,4,6-Pentachlor-2,5-dimethylcyclohexen-5-on-1 anfiel. Fp. 98°.

berechnet für $C_8H_7O_1Cl_5$	gefunden
C 32,38	C 32,42
H 2,36	H 2,42
Cl 59,5	Cl 59,6.

Die Reduktion ergab ebenfalls 4,6-Dichlor-2,5-dimethylphenol.

3,4,6-Trichlor-2,5-dimethylphenol

1 g 3,4,4,6-Tetrachlor-2,5-dimethylcyclohexadien-2,5-on-1,
0,5–1 g Zink,
10–20 cm³ Methanol als Lösungsmittel
sowie konz. Salzsäure.

Ausbeute quantitativ. Weiße Nadeln aus wäßrigem Methanol, Fp. 175–176°.

Cl berechnet für $C_8H_7O_1Cl_3$	47,5
Cl gefunden	47,3.

Chlorchinone aus p-Dichlorcyclohexadienonen bzw. -hexenonen

Beispiel: 5 g 2,4,4,6-Tetrachlor-3,5-dimethylcyclohexadien-2,5-on-1
in 50 g 80proz. Essigsäure wurden 4 Stunden zum Sieden erhitzt.

Ausbeute: etwa 3 g 2,6-Dichlor-3,5-dimethylbenzochinon (ungefähr 75% der theoretisch möglichen Ausbeute),

etwa 0,25 g der roten Anlagerungsverbindung bestehend aus 2 Molen 2,4,6-Trichlor-3,5-dimethylphenol × 1 Mol 2,6-Dichlor-3,5-dimethylbenzochinon.

Molekülverbindung 2 Mole 2,4,6-Trichlor-3,5-dimethylphenol \times 1 Mol 2,6-Dichlor-3,5-dimethylbenzochinon

0,340 g 2,4,6-Trichlor-3,5-xylenol
 0,155 g 2,6-Dichlor-3,5-dimethylbenzochinon
 20 cm³ Petrolbenzin als Lösungsmittel.

Die Einwaagen werden gemeinsam im Petrolbenzin aufgelöst. Aus der Lösung kristallisiert beim Abkühlen die Anlagerungsverbindung in 88proz. Ausbeute aus. Die fehlenden 12% können nach Abdunsten des Lösungsmittels ebenfalls gewonnen werden.

Farbumschlag der Kristalle von rot nach gelb bei 118–120°, Schmelzbereich 133 bis 155°.

berechnet für C ₂₄ H ₂₀ O ₄ Cl ₈	gefunden
C 43,93	C 44,03
H 3,12	H 3,12
Cl 43,93	Cl 44,03.

3,6-Dichlor-2,5-dimethylbenzochinon aus 1,2,5-Xylenol

20 g 1,2,5-Xylenol
 200 cm³ 20proz. Schwefelsäure.

Unter gutem Rühren wird das Xylenol 2 Stunden unter Kühlen und anschließend noch etwa 6 Stunden in der Siedehitze in schwefelsaurer Dispersion chloriert. Nach dem Erkalten kann man aus dem halbfesten Kristallkuchen die öligen Nebenprodukte durch Auswaschen mit Methanol entfernen.

Ausbeute: 23 g 3,6-Dichlor-2,5-dimethylbenzochinon. Fp. 176–177°.

Cl gefunden	34,21
Cl berechnet	34,59.

Darstellung 2,6-Dichlor-3,5-dimethylbenzochinon

(Beispiel für eine vorangehende Sulfonierung des Phenols.)

100 g 1,3,5-Xylenol,
 160 g Schwefelsäure.

Das Xylenol wird bei 30–35° sulfoniert, auf 20proz. Reaktionssäure verdünnt und unter Kühlen 8 Stunden chloriert. Anschließend wurde 20 Stunden in der Siedehitze weiterchloriert. (Die Chlorierungszeiten richten sich nach der pro Zeiteinheit eingeleiteten Chlormenge.)

Ausbeute: 162 g = 98% der Theorie 2,6-Dichlor-3,5-dimethylbenzochinon, Fp. 178°.

Leipzig, Institut für organisch-chemische Industrie.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. April 1956.