

Zur Darstellung des Chloranils aus Phenol

Von HEINZ MÜLLER und HELMUT LINDE

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Nach einem kurzen Überblick über das Schrifttum wird der Reaktionsablauf bei der Darstellung von Chloranil aus Phenol durch Chlorieren in wäßrig-saurer Phase an Hand analytischer Daten und von Modellversuchen aufgezeigt.

1. Einleitung

Im Rahmen der Arbeiten über die Chlorierung von technischen Phenolgemischen wurde unter anderem gefunden¹⁾, daß die weitgehendste Chlorierung einer sauren, wäßrigen Phenol-Dispersion (z. B. Phenol in 20proz. Schwefelsäure dispergiert) mit überraschend guten Ausbeuten (95% der Theorie) zu Gemischen des Trichlor- und Tetrachlorbenzochinons führt. Fortgesetzte Behandlung der Suspension mit Chlor führt alles Trichlorbenzochinon in das Chloranil über.

2. Übersicht über das Schrifttum

Die Darstellung des Chloranils aus Phenol ist oft beschrieben worden.

In der älteren Literatur herrschen Methoden vor, bei denen man von Phenolen bzw. Chlorphenolen ausgeht und diese mit Salpetersäure oder Chlorat oxydiert. So berichten KEMPF und MOEHRKE²⁾ über die Darstellung von Chloranil bei der Einwirkung von Salpetersäure und Chlor auf Phenol bzw. von Salpetersäure auf Chlorphenole. Die Einwirkung von konz. Salzsäure und Kaliumchlorat auf Phenol zur Darstellung von Chlorchinonen bearbeiteten unter anderem HOFMANN³⁾, GRAEBE⁴⁾,

¹⁾ H. MÜLLER u. H. LINDE, Chem. Techn. **1956**, 382–386; H. LINDE u. H. MÜLLER, Chem. Techn. **1956**, 455–458; H. MÜLLER u. H. LINDE, J. prakt. Chem. [4] **4**, 69–78 (1956).

²⁾ R. KEMPF u. H. MOEHRKE, Ber. dtsch. chem Ges. **47**, 2615–2622 (1914); DRP. 256034; Z. **1913**, I 758.

³⁾ A. W. HOFMANN, Liebigs Ann. Chem. **52**, 57–65 (1844).

⁴⁾ C. GRAEBE, Liebigs Ann. Chem. **146**, 8–18 (1868).

ZINCKE und FUCHS⁵⁾ sowie KNAPP und SCHULTZ⁶⁾. Sowjetische Arbeiten aus den Jahren 1936 und 1937 führten das Phenol in Industrieabwässern durch Chlorierung in alkalischer Lösung und anschließender Oxydation mit Salpetersäure in Chloranil über⁷⁾.

Die Oxydation von Trichlorphenol mit Chromsäure in Eisessig bzw. Kaliumdichromat und Schwefelsäure zum Chloranil beschreiben LEVY und SCHULTZ⁸⁾.

In den dreißiger Jahren veröffentlichten SCHULOFF und POLLAK⁹⁾, auch HEIMBERG¹⁰⁾, eine Methode zur Darstellung von Chloranil, bei der Penta- oder Trichlorphenol in Chlorsulfonsäure-Oleumgemischen durch Chlorierung bei Temperaturen um 120° in Chloranil überführt werden.

Als Zwischenstufe wird das 2, 3, 4, 4, 5, 6-Hexachlorcyclohexadien-2,5-on-1 diskutiert.

Auf diese Methode scheint die in ULLMANN'S Encyklopädie der technischen Chemie¹¹⁾ angeführte Vorschrift, die den FIAT-Berichten¹²⁾ entnommen wurde, aufzubauen. Phenol wird in wasserfreier Schwefelsäure chloriert und nach Beendigung der Chlorchinonbildung das Reaktionsgemisch in Wasser eingegossen. Als Zwischenverbindung wurde Pentachlorphenol nachgewiesen.

Weitere Methoden zur Darstellung von Chloranil aus Phenol durch Chlorierung sind Gegenstand neuerer Patentschriften. In einem Patent der Dominon Rubber Co. Ltd.¹³⁾ werden chlorierte Chinone erhalten, wobei Chlor bei erhöhter Temperatur durch ein Gemisch geleitet wird, das sich aus Phenol, Schwefelsäure und einer gesättigten Fettsäure mit 1 bis 4 C-Atom zusammensetzt. In einem weiteren Patent von Dominon Rubber, ausgegeben 1951¹⁴⁾, ist das Phenol in wäßriger, saurer Suspension, die z. B. durch Ansäuern mit Schwefelsäure oder

5) TH. ZINCKE u. O. FUCHS, Liebigs Ann. Chem. **267**, 15–19 (1892).

6) H. v. KNAPP u. G. SCHULTZ, Liebigs Ann. Chem. **210**, 174–176 (1881).

7) J. TSCHULKOW, W. PARINI, J. STAROSSELETS, Org. Chem. Ind. (USSR) **3**, 97 bis 101 (1937); Z. **1938**, I 1419; J. TSCHULKOW, T. SHVEDOVA, W. PARINI, Org. chem. Ind. (USSR) **2**, 539–542 (1936); Z. **1937**, I 2866; J. TSCHULKOV, W. PARINI, J. SCHARTOVA, J. Applied Chem. (USSR) **9**, 1482–1488 (1936); Z. **1937**, I 4408; Russ. P. 50439; Z. **1938**, II 593; Russ. P. 50440; Z. **1938**, II 177.

8) S. LEVY u. G. SCHULTZ, Liebigs Ann. Chem. **210**, 154 (1881).

9) R. SCHULOFF u. R. POLLAK, Chem.-Ztg. **56**, 569–570 (1932).

10) M. HEIMBERG DRP. 511209; Z. **1931**, I 1360.

11) ULLMANN'S Encyklopädie der techn. Chemie Bd. 4 (Auflage 1953).

12) FIAT Final-Report 1313 I 78.

13) Amer. P. 2422229; Z. **1948**, I 632–633.

14) Kan. P. 474936; 474937; Z. **1952**, II 4532.

einem Gemisch von Schwefelsäure und niedrigen gesättigten Fettsäuren hergestellt wurde, durch Einleiten von Chlor in chlorierte Chinone umgesetzt worden.

Demgemäß besteht an der Substanz Chloranil nicht nur ein erhebliches wissenschaftliches, sondern offenbar auch wirtschaftliches Interesse.

3. Zu unserer Arbeitsweise

Ohne die letztgenannte Patentschrift zu kennen, fand der eine von uns¹⁵⁾ 1951 im Rahmen von Untersuchungen über die chlorierende Aufarbeitung technischer Alkylphenolgemische, daß wie die Alkylphenole das Phenol selbst in wäßriger, insbesondere deutlich saurer Suspension mit überraschend guten Ausbeuten in Chloranil überführt werden kann, wie schon eingangs angedeutet wurde.

Über die Angaben im Patent hinausgehend, wurden hierbei der Einfluß der Teilchengröße in der Suspension, der Einfluß von Emulgatoren und die Auswirkung dieser Parameter auf Reaktionszeit und Raumzeit-Ausbeute mit erkannt. Wir kamen zu der Feststellung, daß es sich um eine typische Reaktion zwischen zwei Phasen handelt.

Neben dem technischen Ablauf interessierten uns die Zwischenstufen bis zur Bildung des Chloranils.

In Abb. 1 ist gegen die Chlorierungsdauer der Chlorgehalt und der Anteil chinoider Gruppen aufgetragen.

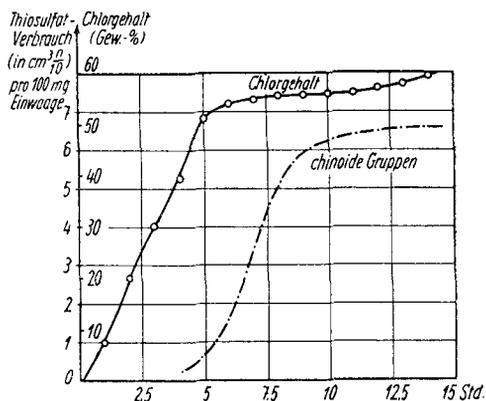


Abb. 1. Chlorgehalt und chinoider Gruppen im Verlauf der Chlorierung des Phenols

3.1 Zur Analysen-Methode

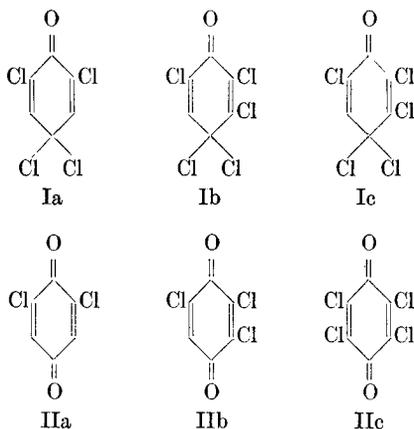
Als Maß für die chinoiden Gruppen wird der Verbrauch an n/10 Thiosulfat in cm³ auf 100 mg Einwaage angegeben.

Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff, aus Kaliumjodid in saurer Lösung, auf chinoider Gruppen wird nach einem Verfahren, das VALEUR¹⁶⁾ beschrieb, pro Mol Chinon ein Mol Jod freigemacht, das wie

¹⁵⁾ H. LINDE in Zusammenarbeit mit TH. WAAG.

¹⁶⁾ A. R. VALEUR, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **129**, 552 (1899).

üblich mit Thiosulfat bestimmt werden kann. Die mit dem Verfahren erfaßten chinoiden Gruppen, die im Laufe der Chloreinwirkung auf Phenol auftreten können, setzen sich aus Verbindungen von p-Dichlor-cyclohexadienontyp (Ia, b, c) oder den daraus entstehenden p-Chinonen zusammen (IIa, b, c).



Die Verbindungen unter I gehen bei Einwirkung von Jodid in saurer Lösung in die ein Chloratom weniger enthaltenden Chlorphenole über, wobei pro Mol Chlorphenol ein Mol J_2 entsteht. Die unter II stehenden Chlorchinone gehen unter denselben Bedingungen in die entsprechenden Hydrochinone über. Pro Mol Hydrochinon entsteht ein Mol J_2 . Die Reaktionen verlaufen quantitativ.

Zum Verständnis der Abb. 1 sei erwähnt, daß 100 mg Chloranil aus Jodidlösung eine Jodmenge freimacht, die $8,1 \text{ cm}^3$ n/10 Thiosulfat äquivalent ist. 100 mg 2, 4, 4, 6-Tetrachloreyclohexadien-2,5-on-1 sind entsprechend $8,6 \text{ cm}^3$ n/10 Thiosulfatlösung äquivalent.

3.2 Zum Ablauf der Chlorierung

Wie aus Abb. 1 ersichtlich, treten, nachdem ein Chlorphenolgemisch mit ungefähr 40% Chlor vorliegt, erstmals chinoide Gruppen auf. Der steile Anstieg der Kurve des Chlorgehaltes innerhalb der ersten 5 Stunden der Reaktion bildet die Substitution der im Phenol o- und p-ständigen Wasserstoffatome durch Chlor ab, die mit großer Geschwindigkeit abläuft. Das Trichlorphenol hat einen Chlorgehalt von 53,9 Gew.-%. Wie Abb. 1 zeigt, verlangsamt sich oberhalb 50% Chlor die Zunahme des Chlorgehaltes bedeutend, während die Kurve der chinoiden Gruppen einen starken Anstieg zeigt. Das 4. Chloratom wird also bedeutend langsamer in das Phenol eingebaut und hebt außerdem den phenolischen

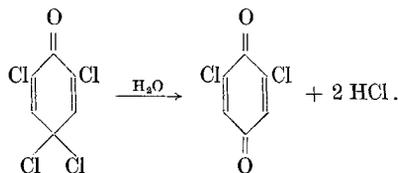
Charakter zugunsten eines chinoiden auf. Man muß annehmen, daß die Kurve des Chlorgehaltes oberhalb 5 Stunden Reaktionsdauer sich aus den Chlorgehalten des Trichlorphenols, des 2, 4, 4, 6-Tetrachlorcyclohexadien-2,5-on-1 und der Di-, Tri- und Tetrachlorbenzochinone zusammensetzt, wobei die anfangs genannten Verbindungen immer mehr zugunsten der letzteren verschwinden. Der Übergang zum Chinon führt demnach über das Tetrachlorcyclohexadienon, dessen zwei in vier Stellung stehende Chloratome im Endeffekt gegen den Sauerstoff des Wassers ausgetauscht werden. Pentachlorphenol und Hexachlorcyclohexadienon sollten bei der Darstellung von Chloranil nach der angewandten Arbeitsweise nicht auftreten.

3.3 Modellversuche

Zur Vertiefung unserer Kenntnis wurden Versuche mit Modellschubstanzen wie 2, 4, 4, 6-Tetrachlorcyclohexadien-2,5-on-1; 2, 3, 4, 4, 5, 6-Hexachlorcyclohexadien-2,5-on-1 und Pentachlorphenol durchgeführt. Das 2, 4, 4, 6-Tetrachlorcyclohexadien-2,5-on-1 wurde nach BENEDIKT¹⁷⁾ und das 2, 3, 4, 4, 5, 6-Hexachlorcyclohexadien-2,5-on-1 durch Chlorieren von Pentachlorphenol bei 80° in salzsaurer Suspension dargestellt. Pentachlorphenol wurde in 30-, 60- und 75proz. Schwefelsäure in der Wärme chloriert. Die Ausbeuten an Chloranil stiegen mit der Säurekonzentration. Sie lagen jedoch in keinem Fall über 30% der zu erwartenden. Das 2, 3, 4, 4, 5, 6-Hexachlorcyclohexadien-2,5-on-1 wurde bei diesen Versuchen als Zwischenstufe gefaßt.

Die Versuche mit Pentachlorphenol sprechen also gegen die Annahme des vollständig chlorierten Phenols als Zwischenstufe bei der Darstellung von Chloranil aus Phenol in wäßriger bzw. wäßrig-saurer Phase.

Beim Erhitzen mit 20proz. Schwefelsäure verharzte das 2, 4, 4, 6-Tetrachlorcyclohexadien-2,5-on-1; dagegen entstand beim Kochen mit 20proz. Salzsäure oder auch einem Gemisch von 20proz. Schwefelsäure und Salzsäure schnell ein Gemisch aus wenig Tri- und viel Tetrachlorbenzochinon mit dem Tetrachlorhydrochinon. Die chlorierende Wirkung von Salzsäure auf Chinone wurde von LEVY und SCHULTZ⁸⁾ beschrieben. Das Primärprodukt bei der hydrolytischen Spaltung wird das Dichlorbenzochinon sein.



Beim Erhitzen des 2, 4, 4, 6-Tetrachlorcyclohexadien-2,5-on-1 mit 80proz. wasserhaltigen Methanol oder einem entsprechenden Wasser-Essigsäuregemisch entsteht glatt und schnell ein Chlorchinongemisch neben einem öligen Anteil.

Aus dem 2, 3, 4, 4, 5, 6-Hexachlorcyclohexadien-2,5-on-1 konnten mit keiner der oben angegebenen Methoden Chinonverbindungen erhalten werden. Das „Hexachlor-

¹⁷⁾ R. BENEDIKT, Mh. Chem. 4, 233 (1883).

phenol“ veränderte sich weder beim Kochen mit 20proz. Schwefel- und Salzsäure, noch beim Erhitzen mit wasserhaltigen Lösungsmitteln. Die Überführung in Choranyl gelang erst mit konzentrierter Schwefelsäure, wie dies von BARRAL¹⁸⁾ bereits beschrieben wurde.

4. Zusammenfassung

Aus

4.1 dem Verlauf des Chlorgehalts und dem Gehalt an chinoiden Gruppen während der Chlorierung des Phenols in wäßriger, saurer Suspension,

4.2 dem Ablauf der Modellversuche ergibt sich:

Nachdem in exothermer Reaktion 2, 4, 6-Trichlorphenol gebildet worden ist, führt die weitere Chloreinwirkung zum 2, 4, 4, 6-Tetrachlorcyclohexadien-2,5-on-1. Als Zwischenstufe kann die Form des Unterchlorsäureester des Trichlorphenols angenommen werden. Durch „hydrolytische Spaltung“ entsteht aus dem Tetrachlorcyclohexadienon das 2,6-Dichlorbenzochinon, das über die Stufe des Trichlorbenzochinons in das Chloranil übergeht. Die Reaktionszeit wird weitgehendst durch den Übergang von Trichlorphenol zum 2, 4, 4, 6-Tetrachlorcyclohexadien-2,5-on-1 bedingt.

¹⁸⁾ E. BARRAL, Bull. Soc. chim. France **3**, 11, 708 (1894).

Leipzig, Institut für organisch-chemische Industrie.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. August 1956.