

Über Chlormethylverbindungen. I

Zur Synthese von Poly-chlormethyl-toluolen

Von GERHARD DRECHSLER

Inhaltsübersicht

Es wird über die Darstellung von 13 Poly-chlormethyl-toluolen berichtet, von denen 11 bisher unbekannt waren. Die Konstitutionen der neuen Verbindungen wurden, soweit möglich, aufgeklärt.

Vom Tolulol sind außer den 3 isomeren Mono-chlormethyl-toluolen bisher nur das 3,5- und das 2,4-Bis-chlormethyl-toluol dargestellt worden.

Das 3,5-Isomere wird durch partielle Chlorierung von Mesitylen gewonnen¹⁻³).

Das 2,4-Bis-chlormethyl-toluol wurde erstmalig von SOMMELET⁴) bei der Chlormethylierung von p-Chlormethyl-toluol isoliert. Über die Stellung der Chlormethylgruppen ist jedoch nichts angegeben. GRIEHL⁵) erhielt diese Verbindung in geringer Menge bei der Chlormethylierung von Toluol und bewies ihre Konstitution.

PROFFT und KRÜGER⁶) beschreiben ein Verfahren zur Herstellung von Trimellitsäure, das auf der technischen Darstellung von 2,4-Bis-chlormethyl-toluol und seiner Oxydation beruht. Sie chlormethylieren Toluol in einem inerten Lösungsmittel mit 3 Molen Paraformaldehyd in Gegenwart von 0,62 Molen Zinkchlorid bei 50–55° und oxydieren das isolierte 2,4-Bis-chlormethyl-toluol (Fp. 44°) oder auch das rohe Reaktionsprodukt. Die Ausbeute an 2,4-Bis-chlormethyl-toluol ist nicht angegeben; auf Grund des Chlorgehaltes des rohen Reaktionsgemisches wird mit einer Ausbeute an Bis-chlormethyl-toluol von 82,5% gerechnet.

¹) G. ROBINET, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **96**, 500 (1883); Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 965 (1883).

²) G. ROBINET u. A. COLSON, Bull. Soc. chim. France [2] **40**, 110 (1883).

³) A. SCHONNE, E. BRAYE u. A. BRUYLANTS, Bull. Soc. chim. Belgique **62**, 155 (1953); C. A. **48**, 9341 (1954).

⁴) M. SOMMELET, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **180**, 1349 (1925).

⁵) W. GRIEHL, Faserforsch. u. Textiltech. **4**, 464 (1953); C. A. **49**, 6886 (1955).

Die Nacharbeitung der Patentvorschrift⁶⁾ zum Zwecke der Gewinnung von 4-Methyl-isophthalsäure und Trimellitsäure zeigte, daß bei der vorgeschriebenen Arbeitsweise nur relativ wenig Bis-chlormethyl-toluol in fester Form abgetrennt werden kann. Dieser Umstand gab den Anlaß, die höhere Chlormethylierung des Toluols eingehender zu untersuchen und im Zusammenhang damit eine Reihe neuer Poly-chlormethyl-toluole als Vergleichs-substanzen darzustellen.

1. Gewinnung von Poly-chlormethyl-toluolen durch höhere Chlormethylierung von Toluol

1.1. Chlormethylierung von Toluol in Gegenwart von Zinkchlorid

Bei der Nacharbeitung der Patentvorschrift⁶⁾ konnte als beste Ausbeute an 2,4-Bis-chlormethyl-toluol nur eine solche von 37% erzielt werden. Die durchschnittliche Ausbeute lag noch um 10–15% unter diesem Wert.

Weiterhin wurde festgestellt:

Bei der Chlormethylierung in Gegenwart von Zinkchlorid spielt die Reinheit des Toluols eine große Rolle. Ansätze mit nur technisch reinem Toluol verharzen leicht, besonders, wenn sie vor dem Destillieren mit Calciumchlorid getrocknet wurden. Mit Natriumsulfat getrocknete Ansätze sind nicht so empfindlich.

Die Verharzung läßt sich verringern, wenn die organische Schicht vor der Destillation außer mit Wasser noch 1- bis 2mal mit etwa 1prcz. Ferrocyankaliumlösung gewaschen wird. Ferrocyankalium fällt in saurer Lösung Zinksalze als Zinkferrocyanid bzw. Kaliumzinkferrocyanid⁷⁾. Die so behandelten Ansätze können dann ungetrocknet destilliert werden. Die Verharzung läßt sich aber auch weitgehend durch Zugabe einer geringen Menge einesamins (z. B. von α - oder β -Naphthylamin) vor der Destillation zurückdrängen. Das Amin fängt dabei sich bildende Spuren von Chlorwasserstoff ab. Mit Hilfe dieser Maßnahme konnte eine ganze Reihe von Ansätzen noch weitgehend aufgearbeitet werden, von denen Anteile, die ohne diesen Zusatz destilliert wurden, völlig verharzten.

1.2. Chlormethylierung von Toluol in Gegenwart von Zinkpulver

Das wasserfreie Zinkchlorid läßt sich bei geänderter Arbeitsweise ohne wesentliche Beeinträchtigung der Ausbeute durch Zinkstaub ersetzen. Dadurch entfällt das sonst oft notwendige Schmelzen und Zerkleinern des Katalysators.

⁶⁾ E. PROFFT u. W. KRÜGER, D. P. [DDR] 10505; C. 1956, 13853.

⁷⁾ R. STREBINGER, Praktikum der qualitativen chemischen Analyse, 3. Auflage, Verlag Franz Deuticke, Wien, 1944, Seite 78.

1.3. Chlormethylierung von Toluol in Gegenwart von Zinkchlorid oder Zinkpulver und Thionylchlorid

Da bei dem bisher angewandten Verfahren zur Gewinnung von 2,4-Bis-chlormethyl-toluol durch Chlormethylierung von Toluol in Gegenwart von Zinkchlorid oder Zinkstaub immer etwas Monochlormethyl-toluol mit entstand, wurde nun versucht, durch Beseitigung des Reaktionswassers eine Erhöhung der Ausbeute an Bis-chlormethyl-toluol und darüber hinaus eine Verschiebung des Reaktionsablaufs zugunsten höher chlormethylierter Verbindungen zu erreichen. Als Wasser beseitigendes Mittel wurde Thionylchlorid gewählt.

1.31. Chlormethylierung von Toluol in Gegenwart von Thionylchlorid allein

Um den Einfluß des Thionylchlorids auf den Reaktionsablauf kennen zu lernen, wurde zunächst Toluol in einem inerten Lösungsmittel unter Einleiten von trockenem Salzsäuregas in Gegenwart von Thionylchlorid allein, ohne einen zusätzlichen Schwermetallsalzkatalysator, chlormethyliert. Es entstand im wesentlichen nur Mono-chlormethyl-toluol, auch wenn in der Siedehitze gearbeitet wurde. Thionylchlorid ist demnach katalytisch praktisch wirkungslos.

Wurden die Reaktionspartner (Paraformaldehyd, suspendiert in Tetrachlorkohlenstoff; Toluol) einzeln vor dem Vermischen zur Entfernung eventuell vorhandenen Wassers einige Zeit mit Thionylchlorid stehen gelassen oder erwärmt, so fand nach dem Vereinigen der Komponenten beim Einleiten von Chlorwasserstoff überraschenderweise überhaupt keine Chlormethylierung statt. Thionylchlorid vermag demnach sogar die Reaktion völlig zu verhindern (vgl. ⁸⁾). Aus diesen Untersuchungen folgt, daß für den Ablauf der Chlormethylierung eine bestimmte Menge Wasser erforderlich ist.

1.32. Chlormethylierung von Toluol in Gegenwart von Zinkchlorid und Thionylchlorid

Während die Zugabe von Thionylchlorid allein die Ausbeute an Bis-chlormethyl-toluol nicht verbesserte bzw. sogar verschlechterte, stieg diese bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zinkchlorid beträchtlich (auf 60–70%!) an. Bei Änderung der Bedingungen konnte sogar als Hauptprodukt in fast derselben Ausbeute 2,4,6-Tris-chlormethyl-toluol (Fp. 96–96,5°) gewonnen werden, das in der Literatur noch nicht beschrieben ist und bei der

⁸⁾ A. GINSBURG, W. H. C. RUEGGERBERG, I. D. THARP u. H. A. NOTTORF, Ind. Engng. Chem. **38**, 478 (1946).

Chlormethylierung mit Zinkchlorid allein nach⁶⁾ nur in sehr geringer Menge erhalten werden kann.

Der Reaktionsablauf wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst:

1.321. Einfluß der Temperatur

Bei Temperaturen unter 20° ist die Bildung höherer Chlormethylverbindungen nur gering. Bei Raumtemperatur entsteht bevorzugt Bis-chlormethyl-toluol. Mit zunehmender Temperatur steigt unter sonst gleichen Bedingungen der Anteil an Tris-chlormethyl-toluol auf Kosten des Bis-chlormethyl-toluols stark an. Es läßt sich sogar der größte Teil des Bis-chlormethyl-toluols nach Beendigung der Umsetzung durch kurzzeitiges Erwärmen des Reaktionsgemisches auf etwa 55° in Tris-chlormethyl-toluol umwandeln. Die länger dauernde Anwendung von Temperaturen über 55°

Tabelle 1
Einfluß der Zinkchloridmenge auf den Verlauf der Chlormethylierung von Toluol
(Reaktionszeit: 9 Stunden; Temperatur: 50–60°C)

Versuch Nr.		1	2	3
Toluol	g	92 (1 Mol)	92 (1 Mol)	92 (1 Mol)
Paraformaldehyd	g	90 (3 Mol)	90 (3 Mol)	90 (3 Mol)
Tetrachlorkohlenstoff	ml	200	200	200
Zinkchlorid	g	13,6 (0,1 Mol)	68,2 (0,5 Mol)	136 (1 Mol)
Ausbeute:				
Toluol	g n _D ²⁰	1,8 (2%) 1,5156	— —	— —
Mono-chlormethyltoluol	g n _D ²⁰	70,3 (50%) 1,5334–50	— —	— —
Bis-chlormethyltoluol	g n _D ²⁰	6,6 (3,5%) 1,5549	72,6 (38,4%) 1,5662–1,5738	9,8 (5,2%) 1,5700
Tris-chlormethyltoluol	g n _D ²⁰	— —	10,9 (4,6%) Fp. 86,5–91°	55,3 (22,4%) Fp. 85–93°
Höher siedende Fraktion	g n _D ²⁰	— —	13,1 1,5940	40,6 1,6009
Rückstand	g	3,5	9,2	29,1

ist nicht zu empfehlen, weil die Ansätze dann bei der Aufarbeitung leichter verharzen. Das Optimum für die Gewinnung von Tris-chlormethyl-toluol dürfte bei 50–55° liegen.

1.322. Einfluß der Zinkchloridmenge

Die Versuchsreihe zur Ermittlung der optimalen Zinkchloridmenge wurde ohne Thionylchlorid durchgeführt. Sie bildet daher gleichzeitig eine Ergänzung zum Abschnitt 1.1.

Wie Tab. 1 zeigt, ist der Einfluß der Zinkchloridmenge auf den Verlauf der Chlormethylierung bedeutend.

Bei Verwendung von wenig Zinkchlorid (0,1 Mol) wird, auch bei höherer Temperatur, vorzugsweise Mono-chlormethyl-toluol gebildet.

Wird die Zinkchloridmenge auf 0,5 Mol pro Mol Toluol erhöht, so entsteht Bis-chlormethyl-toluol als Hauptprodukt. Die von PROFFT und KRÜGER⁶⁾ vorgeschriebene Menge von 0,62 Molen pro Mol Toluol stimmt mit diesem Befund weitgehend überein.

Eine nochmalige Erhöhung der Zinkchloridmenge auf 1 Mol bewirkt bevorzugte Bildung von Tris-chlormethyl-toluol und höher siedenden Produkten.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß die Bildung höher chlormethylierter Verbindungen auch durch Verwendung einer entsprechend großen Menge von Zinkchlorid allein möglich ist. Da sich Ansätze mit viel Zinkchlorid aber schlecht aufarbeiten lassen, ist die Chlormethylierung mit weniger Zinkchlorid unter Zusatz von Thionylchlorid günstiger.

1.323. Einfluß der Thionylchloridmenge und der Zugabegeschwindigkeit

Die Menge des Thionylchlorids und die Geschwindigkeit seiner Zugabe stehen in Wechselwirkung mit der Menge des Zinkchlorids und richten sich auch weitgehend nach der Art des gewünschten Endproduktes und den sonstigen Reaktionsbedingungen. Die optimalen Verhältnisse können deshalb jeweils nur durch umfangreiche Reihenversuche gefunden werden.

Einen Hinweis in dieser Richtung gibt der bereits erwähnte Versuch der Chlormethylierung von Toluol mit Thionylchlorid allein, bei dem möglichst wasserfrei gearbeitet wurde. Dieser Ansatz enthielt nach 12stündiger Reaktionszeit noch keinerlei Chlormethylverbindungen. Die Hälfte wurde mit frisch geschmolzenem Zinkchlorid versetzt. Sie ergab nach 10stündiger Weiterreaktion als Hauptprodukt Mono-chlormethyl-toluol und in geringer Menge Bis-chlormethyl-toluol. Offenbar haben die bei der Zugabe des Zinkchlorids eingeschleppten Spuren von Wasser genügt, um eine gewisse Chlormethylierung zu ermöglichen. (Normalerweise hätte unter den gewähl-

ten Bedingungen, wenn das Zinkchlorid von Anfang an zugegeben worden wäre, fast ausschließlich Tris-chlormethyl-toluol entstehen müssen.)

Es kommt demnach darauf an, daß das Thionylchlorid so zugegeben wird, daß es das Reaktionswasser nicht völlig zersetzt, sondern eine bestimmte Wassermenge konstant hält. Bei der Bis-chlormethyltoluol-Gewinnung darf die erste Portion des Thionylchlorids nicht zu früh zugegeben werden. Es soll sich die untere Schicht schon gebildet haben und sie soll nicht gleich wieder völlig verschwinden. Bei der Tris-chlormethyl-toluol-Gewinnung, die bei höherer Temperatur durchgeführt wird, kann die Zugabe des Thionylchlorids schneller erfolgen. Es wurde gefunden, daß für die höhere Chlormethylierung von 1 Mol Toluol im allgemeinen 0,5–1 Mole Thionylchlorid ausreichend sind. Wird zuviel Thionylchlorid zugegeben, so sinkt die Ausbeute einmal, weil zuviel Wasser beseitigt wird, und zum anderen, weil beim Waschen durch starke Emulsionsbildung größere Verluste eintreten.

1.324. Einfluß der Paraformaldehydmenge

Der Einfluß der Paraformaldehydmenge wurde nicht speziell untersucht. Aus der Vielzahl der Ansätze ergibt sich aber, daß es vorteilhaft ist, jeweils das 1- bis $1\frac{1}{2}$ -fache der berechneten Menge an Paraformaldehyd einzusetzen. Die Verwendung eines großen Überschusses an Paraformaldehyd wirkt sich nur wenig auf die Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten höher chlormethylierter Produkte aus, jedenfalls wesentlich weniger als die Erhöhung der Zinkchloridmenge. Die effektive Ausbeute kann dabei sogar beträchtlich sinken, weil bei Ansätzen mit viel Paraformaldehyd die Trennung der Schichten erschwert ist und beim Destillieren meist Abscheidung von festem Aldehyd im Kühler eintritt.

1.325. Einfluß der Reaktionszeit

Die Reaktionszeit ist weitgehend von den sonstigen Bedingungen abhängig. So reagieren die Reaktionsteilnehmer in Gegenwart von viel Zinkchlorid schneller miteinander als bei Anwesenheit von nur wenig Zinkchlorid. Dabei werden, wie aus Abschnitt 1.322 hervorgeht, gleichzeitig bevorzugt höher chlormethylierte Verbindungen gebildet. Die Verlängerung der Reaktionszeit über die für den Ablauf der Hauptreaktion erforderliche Zeit hinaus erhöht nach den bisherigen Erfahrungen die Ausbeute an höher chlormethylierten Produkten nur wenig.

1.33. Chlormethylierung von Toluol in Gegenwart von Zinkpulver und Thionylchlorid

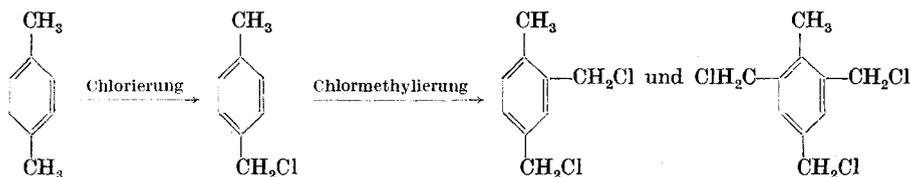
Zur Chlormethylierung in Gegenwart von Zinkstaub und Thionylchlorid wurden erst wenige Versuche durchgeführt. Aus ihnen ist ersichtlich, daß

auch hier das wasserfreie Zinkchlorid grundsätzlich durch Zinkstaub ersetzt werden kann.

2. Chlormethyltoluole durch partielle Chlorierung von Polymethylbenzolen und anschließende Chlormethylierung

Von den theoretisch möglichen 16 Poly-chlormethyl-toluolen sind, wie aus Abschnitt 1 hervorgeht, durch Chlormethylierung von Toluol nur das 2,4-Bis- und das 2,4,6-Tris-chlormethyl-toluol gewinnbar. Zur Darstellung weiterer Poly-chlormethyl-toluole wurden nun die 3 isomeren Mono-chlormethyl-toluole eingesetzt, die durch partielle Chlorierung der 3 isomeren Xylole zugänglich sind und bereits eine Chlormethylgruppe in bekannter Stellung enthalten.

Aus p-Xylol entstanden auf diesem Wege über das p-Xylylchlorid dieselben Produkte wie bei der Chlormethylierung des Toluols, nämlich das 2,4-Bis- und das 2,4,6-Tris-chlormethyl-toluol:



Die Chlorierung des m-Xylole und vorsichtige Chlormethylierung des m-Xylylchlorids ergab zwei neue Bis-chlormethyl-toluole, und zwar das 2,5- und das 3,4-Bis-chlormethyl-toluol. Unter schärferen Bedingungen entstand das 2,4,5-Tris-chlormethyl-toluol.

Die Chlorierung des o-Xylole und Chlormethylierung des o-Xylylchlorids ließen theoretisch die Entstehung 4 isomerer Bis- und 5 isomerer Tris-chlormethyl-toluole erwarten. Tatsächlich isoliert werden konnten als feste Substanzen nur 2,4- und in ganz geringer Menge 2,6-Bis-chlormethyl-toluol, sowie in geringer Menge 2,4,6- und 2,4,5-Tris-chlormethyl-toluol. Das flüssig gebliebene Bis-chlormethyl-toluol-Gemisch, dessen Trennung nicht gelang, müßte im wesentlichen aus 2,3-Bis-chlormethyl-toluol, verunreinigt mit 2,4- und 2,6-Bis-chlormethyl-toluol, bestehen. Das feste 2,5-Isomere, dessen Bildung theoretisch noch denkbar wäre, wurde nicht gefunden. Daß es im Gemisch aber dennoch vorlag, konnte später papierchromatographisch nachgewiesen werden⁹⁾.

Die weitere Chlormethylierung von Bis-chlormethyl-toluolen wurde zuerst am 2,4-Bis-chlormethyl-toluol untersucht. Es entstand in glatter Reaktion 2,4,6-Tris-chlormethyl-toluol. Entsprechend ergab 2,5-Bis-chlormethyl-toluol bei der weiteren Chlormethylierung 2,4,5-Tris-chlormethyl-

⁹⁾ G. DRECHSLER, Über Chlormethylverbindungen, III, im Druck.

toluol. Aus dem durch Chlorierung von Mesitylen erhaltenen 3,5-Bis-chlormethyl-toluol konnten 2 neue Tris-chlormethyl-toluole gewonnen werden (Fp. 53,5–54,5° und 105–105,5°), bei denen es sich nur um das 2,3,5- und das 3,4,5-Tris-chlormethyl-toluol handeln kann. Das niedriger schmelzende Tris-chlormethyl-toluol wurde bei der Chlormethylierung mit Zinkchlorid allein bei 50–55° in ~24proz. Rohausbeute erhalten. Durch Zugabe von Thionylchlorid ließ sich zusätzlich das höher schmelzende Isomere gewinnen und die Gesamtausbeute an beiden Tris-chlormethyl-toluolen auf mehr als das Doppelte erhöhen. Eine Steigerung der Temperatur bei der Chlormethylierung von 3,5-Bis-chlormethyl-toluol auf 70–75° wirkte sich auf die Ausbeute ungünstig aus, weil ein größerer Teil verharzte; sie lieferte aber bevorzugt das höher schmelzende Tris-chlormethyl-toluol.

Bei der weiteren Chlormethylierung von Tris-chlormethyl-toluolen können theoretisch jeweils nur 1 oder 2 Tetrakis-chlormethyl-toluole entstehen. Die erneute Chlormethylierung von 2,4,6- und 2,4,5-Tris-chlormethyl-toluol zu den entsprechenden Tetrakis-chlormethyl-toluolen gelang jedoch nicht.

Interessant ist in diesem Zusammenhang aber, daß aus der schmierigen hohen Fraktion (Kp.₁₃ 192–220°) der Chlormethylierung von m-Chlormethyl-toluol ein Tetrakis-chlormethyl-toluol vom Fp. 114–114,5° isoliert werden konnte, das auf Grund seiner Entstehungsweise (vgl. S. 296) nur das 2,3,4,6-Tetrakis-chlormethyl-toluol sein kann.

Die Tetrakis-chlormethyl-toluole bilden sich offenbar leichter durch energische Chlormethylierung von Mono- oder Bis-chlormethyl-toluolen neben den Tris-chlormethyl-toluolen als durch weitere Chlormethylierung der reinen Tris-chlormethyl-verbindungen.

Auf Grund dieser Feststellung wurde nun 3,5-Bis-chlormethyl-toluol energisch chlormethyliert. Dabei können, über die entsprechenden Tris-chlormethyl-toluole, die zwei noch fehlenden Tetrakis-chlormethyl-toluole entstehen. Die in größerer Menge vorkommende Substanz müßte das 2,3,4,5-Isomere sein; denn es kann sich, im Gegensatz zum 2,3,5,6-Isomeren, aus beiden Tris-chlormethyl-toluolen bilden.

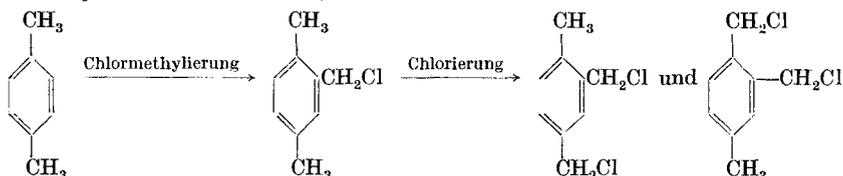
Die weitere Chlormethylierung des 3,5-Bis-chlormethyl-toluols ergab nun tatsächlich in sehr geringer Menge ein neues Tetrakis-chlormethyl-toluol (Fp. 139–140°), für das nach dem soeben Gesagten die 2,3,4,5-Tetrakis-Konfiguration die wahrscheinlichste ist.

3. Chlormethyltoluole durch Chlormethylierung von Polymethylbenzolen und anschließende partielle Chlorierung

Als Ergänzung zu der im Abschnitt 2 beschriebenen Methode wurde auch die umgekehrte Arbeitsweise, nämlich die Chlormethylierung des

betreffenden Polymethylbenzols und die partielle Chlorierung der entstandenen Chlormethylverbindung untersucht. Hier können aus jedem Mono-chlormethyl-xylol-Isomeren immer nur 2 Bis-chlormethyl-toluole entstehen. Diese Methode ist deshalb für die Konstitutionsaufklärung von Bedeutung. Zur präparativen Darstellung der einzelnen Poly-chlormethyl-toluole ist sie aber weniger geeignet, weil bei der Chlorierung, wie sich erwies, z. T. auch die Chlormethylgruppen weiter chloriert werden und dadurch schwer trennbare Gemische entstehen.

Aus p-Xylol wurden auf diesem Wege über das 1,4-Dimethyl-2-chlormethyl-benzol, in Übereinstimmung mit der Theorie, 2,4- und 3,4-Bis-chlormethyl-toluol erhalten¹⁰⁾:



Entsprechend ergab m-Xylol über das 2,4-Dimethyl-1-chlormethyl-benzol 2,5- und 3,4-Bis-chlormethyl-toluol¹⁰⁾.

o-Xylol lieferte ein untrennbares Gemisch aus 2,3-, 2,4-, 2,5- und 2,6-Bis-chlormethyl-toluol, dessen Zusammensetzung durch Überführung der Chlormethylverbindungen in die entsprechenden Hydroxymethyl-derivate, die sich z. T. trennen ließen, aufgeklärt werden konnte¹⁰⁾.

Bei der Chlormethylierung von Mesitylen und anschließenden partiellen Chlorierung des Mono-chlormethyl-mesitylens waren nebeneinander 2,3,5- und 3,4,5-Tris-chlormethyl-toluol zu erwarten. Es konnte jedoch nur in geringer Menge das 2,3,5-Tris-chlormethyl-toluol (Fp. 53,5–54,5°) isoliert werden. Das Tris-chlormethyl-toluol vom Fp. 105–105,5° wurde wider Erwarten nicht gefunden, obwohl aus mehreren Fraktionen Kristalle mit fast demselben Schmelzpunkt abgetrennt werden konnten. Die Mischschmelzpunktbestimmungen dieser Kristalle mit dem Tris-chlormethyl-toluol vom Fp. 105–105,5° sowie der Kristalle untereinander ergaben deutliche Depressionen. Wahrscheinlich handelt es sich bei ihnen z. T. um noch unbekannte Bis-chlormethyl-xylene, entstanden durch Monochlorierung des Chlormethyl-mesitylens. In Frage kommen vor allem die beiden Verbindungen 1,3-Dimethyl-2,5-bis-chlormethyl- und 1,3-Dimethyl-5,6-bis-chlormethyl-benzol.

Die analoge partielle Chlorierung von 2,4-Bis-chlormethyl-mesitylen konnte nur zum 2,3,4,5- und 2,3,5,6-Tetrakis-chlormethyl-toluol führen. Auch hier war trotz vieler Mühe bei der Aufarbeitung nur ein Tetrakis-

¹⁰⁾ G. DRECHSLER u. R. ZWINTSCHER, Über Chlormethylverbindungen, IV, im Druck.

Tabelle 2
Übersicht über die nunmehr bekanntesten Poly-chlormethyl-toluole und ihre wichtigsten Darstellungsmethoden

Chlormethyl- toluol	Siedepunkt °C/Torr	Brechung n_D^{20}	Schmelz- punkt °C	Darstellung	Erzielte Ausbeute	
					roh %	prakt. rein %
2,3-Bis-*)	85-86/0,15	~ 1,5630	—	Chlormethylierung von o-Chlormethyl-toluol	< 13	50-60
2,4-Bis-	84-84,5/0,1	~ 1,5674	44,5-45,5	Chlormethylierung von Toluol	60-70	
2,5-Bis-	85/0,2	—	59-60	Chlormethylierung von p-Chlormethyl-toluol	58	
2,6-Bis-*)	~ 79/0,2	—	~ 79*	Chlormethylierung von m-Chlormethyl-toluol	21	
3,4-Bis-	87-88/0,15	1,5628	—	Chlormethylierung von o-Chlormethyl-toluol	> 0,1	
3,5-Bis-	81-85/0,05	~ 1,5660	41-41,5	Chlormethylierung von m-Chlormethyl-toluol	41	27
2,3,5-Tris-	126-127/0,02	~ 1,5816	53,5-54,5	Chlorierung von Mesitylen	~ 20-30	< 5
3,4,5-Tris-	~ 135/0,1	~ 1,5816	105-105,5	Chlormethylierung von 3,5-Bis-chlormethyl-toluol	~ 20-30	< 5
2,4,5-Tris-	132-134/0,15	—	62-63	Chlormethylierung von 3,5-Bis-chlormethyl-toluol	60-70	40-45
2,4,6-Tris-	139-139,5/0,1	—	96-96,5	Chlormethylierung von m-Chlormethyl-toluol	60-65	40-45
2,3,4,5-Tetrakis-	> 170/0,6	—	139-140	Chlormethylierung von Toluol	~ 8	~ 0,5
2,3,4,6-Tetrakis-	~ 220/13	—	114-114,5	Chlormethylierung von 3,5-Bis-chlormethyl-toluol	~ 0,5	~ 0,15
2,3,4,5,6-Pentakis-*)	nicht destill.	—	~ 240*	Chlorierung von Bis-chlormethyl-toluol	83	

*) Noch nicht analyserein.

chlormethyl-toluol nachzuweisen, und zwar das 2,3,4,5-Tetrakis-chlormethyl-toluol (Fp. 139–140°).

Durch Chlormethylierung von Durol zum Bis-chlormethyl-durol und darauffolgende partielle Chlorierung wurde das 2,3,4,5,6-Pentakis-chlormethyl-toluol dargestellt. Es ließ sich jedoch nicht völlig reinigen.

4. Eigenschaften der Poly-chlormethyl-toluole und ihre Konstitutionsbeweise

In Tab. 2 sind alle bis jetzt bekannten Poly-chlormethyl-toluole zusammengefaßt.

Tab. 3 gibt einen Überblick über die durchschnittlichen Unterschiede der einzelnen Homologen in den Siedepunkten und Brechungsindizes. Bei der Brechung beträgt die Differenz für eine Chlormethylgruppe etwa 0,03. Daß dieser Betrag nach den höher chlormethylierten Verbindungen zu kleiner wird, kann seine Ursache darin haben, daß die Brechung in den rohen Gemischen oder den Mutterlaugen bestimmt wurde, die vermutlich noch chlorfremde Substanzen (Diphenylmethanderivate) enthalten. Die reinen höheren Chlormethyltoluole sind bei Raumtemperatur alle fest.

Tabelle 3
Durchschnittliche Siedepunkte und Brechungsindizes von Chlormethyl-toluolen

Verbindung	Siedepunkt °C/Torr	Siedepunkt- unterschied °C	Durchschnittl. Brechung	
			n_D^{20}	Differenz
Toluol	110/760		1,4970	
		~85–95		0,036
Mono-chlormethyl toluol	195–205/760 80–85/13		1,5330	
		~50–65		0,030
Bis-chlormethyl toluol	130–150/13 80–90/0,1		1,5630	
		~40–50		0,020
Tris-chlormethyl- toluol	170–190/13 130–140/0,1		1,5830	
		~20–30		0,018
Tetrakis- chlormethyl- toluol	190–220/13 (> 170/0,6)		1,6010	
		—		—
Pentakis- chlormethyl- toluol	nicht dest. (Fp. ~240°)		—	

Die Polychlormethyl-toluole sind farblose, meist kristallisierte, in wenigen Fällen auch flüssige Substanzen ohne oder mit stechendem, zu Tränen reizendem Geruch. Auf der Haut verursachen sie mehr oder weniger starkes Brennen. Sie sind meist leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, Nitromethan, Dimethylformamid, Dioxan, Chloroform und Pyridin, etwas schwerer in Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff, Benzin und heißen Alkoholen, schwer in kalten Alkoholen und praktisch unlöslich in Wasser. Das 2,6-Bis-chlormethyl-toluol löst sich leichter in Äthanol und schwerer in konz. Essigsäure und Nitromethan als das 2,4-Isomere. 3,4,5-Tris-chlormethyl-toluol ist mit Wasserdampf flüchtig. Seine Löslichkeit ist im allgemeinen etwas geringer als die des 2,3,5-Isomeren. Das 2,3,4,5,6-Pentakis-chlormethyl-toluol ist in den meisten organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich.

Die Konstitutionen des 2,4- und des 3,5-Bis-chlormethyl-toluols, die schon länger bekannt sind, können als gesichert angesehen werden.

Das 2,3-Bis-chlormethyl-toluol wurde bisher noch nicht frei von Isomeren gewonnen. Daß es in den Filtraten der Chlormethylierung von o-Chlormethyl-toluol aber vorliegt, konnte papierchromatographisch ermittelt werden⁹⁾.

Die Konstitution des 2,5-Bis-chlormethyl-toluols folgt daraus, daß es bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung Trimellitsäure und Methyl-terephthalsäure (Fp. ~ 304 – 315° , Methylester: 73°) ergibt. Sie wird auch dadurch bestätigt, daß 2,5-Bis-chlormethyl-toluol bei der weiteren Chlormethylierung in 2,4,5-Tris-chlormethyl-toluol übergeht.

Das 2,6-Bis-chlormethyl-toluol wurde, in Übereinstimmung mit den theoretischen Möglichkeiten, nur durch Chlormethylierung von o-Xylylchlorid erhalten. Es ergab bei der Oxydation mit Salpetersäure 2-Methylisophthalsäure (Fp. $\sim 220^\circ$).

3,4-Bis-chlormethyl-toluol wurde sowohl bei der Chlormethylierung von m-Xylylchlorid als auch bei der partiellen Chlorierung von 1,4-Dimethyl-2-chlormethyl-benzol erhalten. Im letzteren Falle kann außer dem 2,4-Bis-chlormethyl-toluol nur dieses Isomere entstehen. Die Oxydation des 3,4-Bis-chlormethyl-toluols mit Permanganat lieferte Trimellitsäure. Bei der Oxydation mit Salpetersäure wurde 4-Methyl-phthalsäure isoliert. Auch 3,4-Bis-chlormethyl-toluol ergibt, in gleicher Weise wie 2,5-Bis-chlormethyl-toluol, bei der weiteren Chlormethylierung 2,4,5-Tris-chlormethyl-toluol.

Die Konstitution des 2,4,6-Tris-chlormethyl-toluols folgt aus seiner Bildung über das 2,4-Bis-chlormethyl-toluol. Beim Kochen des 2,4,6-Tris-chlormethyl-toluols mit Salpetersäure wurde als Hauptprodukt eine Toluolformyl-dicarbonsäure vom Fp. 268 – 274° erhalten (vgl. ¹¹⁾). Ihre Weiter-

¹¹⁾ W. MUENCH u. G. SILVESTRI, D. A. S. 1018 407 (1956), Perfogit S. p. A., Mailand; C. 1960, 7344.

oxydation mit Permanganat lieferte Prehnitsäure (Benzoltetracarbonsäure-(1,2,3,5)) vom Fp. 260–264,5° und als Nebenprodukt Methyl-trimesinsäure (Fp. 299–300,5°).

Bei der direkten Oxydation des 2,4,6-Tris-chlormethyl-toluols mit alkalischer Permanganatlösung entstand dagegen sofort Prehnitsäure vom Fp. 264,5–268°.

Die Chlorierung des 2,4,6-Tris-chlormethyl-toluols mit elementarem Chlor ergab 1,2,3,5-Tetrakis-chlormethyl-benzol vom Fp. 110–110,5°¹²⁾.

Die Konstitution des 2,4,5-Tris-chlormethyl-toluols geht aus seiner Darstellung aus m-Chlormethyl-toluol durch Chlormethylierung hervor. Obwohl bei dieser Reaktion theoretisch 5 Tris-chlormethyl-toluole entstehen können, ist auf Grund der Substitutionsregeln doch bevorzugt die Bildung des 2,4,5-Isomeren zu erwarten. Damit steht im Einklang, daß die Bis-chlormethylierung des m-Chlormethyl-toluols nebeneinander 2,5- und 3,4-Bis-chlormethyl-toluol, die Vorprodukte des 2,4,5-Tris-chlormethyl-toluols, ergibt.

Beim Kochen des 2,4,5-Tris-chlormethyl-toluols mit Salpetersäure entstand, in gleicher Weise wie beim 2,4,6-Isomeren, ein Säuregemisch mit Aldehydeigenschaften. Hier gelang es aber nicht, eine einheitliche Verbindung zu isolieren. Auch die Weiteroxydation einzelner Kristallfraktionen des Aldehydsäuregemisches mit alkalischer Permanganatlösung lieferte keine einheitliche Säure.

Die Konstitution des 2,4,5-Tris-chlormethyl-toluols konnte jedoch durch Chlorierung, bei der z. T. 1,2,4,5-Tetrakis-chlormethyl-benzol entstand, und anschließende Oxydation dieser Substanz mit 40proz. Salpetersäure zu Pyromellitsäure vom Fp. ~277° sichergestellt werden.

Auch die direkte Oxydation des 2,4,5-Tris-chlormethyl-toluols mit alkalischer Permanganatlösung lieferte Pyromellitsäure, woraus eindeutig die Konstitution hervorgeht; denn das einzige Tris-chlormethyl-toluol, das die Benzol-tetra-carbonsäure-(1,2,4,5) liefern kann, ist das 2,4,5-Isomere.

Die Konstitutionen des 2,3,5- und des 3,4,5-Tris-chlormethyl-toluols konnten noch nicht sicher ermittelt werden, weil beide Verbindungen wegen des gleichen Grundgerüsts bei der Überführung in bekannte Derivate z. B. durch Oxydation, Reduktion oder Chlorierung stets dieselben Verbindungen liefern. Zu verschiedenen Produkten müßte die Oxydation mit

¹²⁾ Der in der Literatur¹³⁾ hierfür angegebene Schmelzpunkt von 101° kann nicht stimmen. Wahrscheinlich liegt in der Originalarbeit ein Druckfehler vor.

¹³⁾ A. FUNKE u. C. O. ENGELER, Bull. Soc. chim. France [5] 17, 340 (1950); C. 1951 I, 459.

Salpetersäure führen, doch sind die dabei zu erwartenden Methyl-benzol-tricarbonsäuren noch unbekannt.

Die Konfigurationen beider Verbindungen lassen sich aber indirekt aus folgender Beobachtung herleiten: Bei der partiellen Chlorierung von Monochlormethyl-mesitylen (s. Abschnitt 3) konnte, neben einem Bis-chlormethyl-xylol vom Fp. 104,5–105° als Zwischenprodukt, nur ein Tris-chlormethyl-toluol (Fp. 53,5–54,5°) isoliert werden. Das Tris-chlormethyl-toluol vom Fp. 105–105,5° wurde nicht gefunden. Eine theoretische Betrachtung des Verlaufs dieser Chlorierung über die beiden in Frage kommenden Bis-chlormethyl-xylene unter der vereinfachenden Annahme gleicher Chlorierungsfähigkeit aller Methylgruppen läßt erkennen, daß die Bildung des 2,3,5-Tris-chlormethyl-toluols eindeutig bevorzugt ist (Verhältnis 2:1). Es kann, im Gegensatz zum 3,4,5-Tris-chlormethyl-toluol, aus beiden Bis-chlormethyl-xylenen entstehen. Die Verbindung vom Fp. 53,5–54,5° dürfte demzufolge das 2,3,5-Tris-chlormethyl-toluol sein. Ihr Grundgerüst wurde durch Weiterchlorierung zum 1,2,3,5-Tetrakis-chlormethyl-benzol bewiesen.

Einen weiteren Hinweis auf die voraussichtliche Konfiguration der beiden Tris-chlormethyl-toluole gibt ihr Verhalten bei der Papierchromatographie⁹⁾, woraus ebenfalls folgt, daß dem Tris-chlormethyl-toluol vom Fp. 53,5–54,5° die 2,3,5- und dem Isomeren vom Fp. 105–105,5° die 3,4,5-Konfiguration zuzuordnen ist.

Die Konstitution des 2,3,4,5-Tetrakis-chlormethyl-toluols ergibt sich aus seiner Darstellung aus 3,5-Bis-chlormethyl-toluol durch energische Chlormethylierung (s. Abschnitt 2). Bei der partiellen Chlorierung von 2,4-Bis-chlormethyl-mesitylen (s. Abschnitt 3) konnte ebenfalls nur dieses Isomere erhalten werden. Auch bei dieser Umsetzung ist die Bildung des 2,3,4,5-Tetrakis-chlormethyl-toluols, gleiche Chlorierungsfähigkeit aller Methylgruppen vorausgesetzt, doppelt so wahrscheinlich als die des 2,3,5,6-Isomeren. Der exakte Konstitutionsbeweis stößt auch hier wieder auf Schwierigkeiten, weil alle drei Tetrakis-chlormethyl-toluole dasselbe Grundgerüst besitzen.

Das 2,3,4,6-Tetrakis-chlormethyl-toluol wurde in Spuren bei der Chlormethylierung von m-Chlormethyl-toluol gewonnen. Da diese Reaktion über das 2,5- und 3,4-Bis- und das 2,4,5-Tris-chlormethyl-toluol verläuft, kann die vierte Chlormethylgruppe nur in die noch freie o-Stellung zur Methylgruppe eintreten. Eine Dirigierung in die m-Stellung zur Methylgruppe, die ohnehin anormal wäre, ist auszuschließen, weil das bereits auf anderem Wege gewonnene 2,3,4,5-Tetrakis-chlormethyl-toluol einen anderen Schmelzpunkt zeigt.

Experimenteller Teil¹⁴⁾

Chlormethylierung von Toluol in Gegenwart von Zinkpulver

In die Suspension von 270 g (9 Mol) Paraformaldehyd in 600 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde während der gesamten Versuchsdauer bei 50° unter Rühren Chlorwasserstoff eingeleitet. 1½ Stunde nach Beginn wurden in einzelnen Portionen innerhalb 1 Stunde 125 g Zinkstaub und nach weiteren 1¾ Stunden, ebenfalls portionsweise, innerhalb von 45 Minuten 276 g (3 Mol) Toluol zugegeben. Es wurde noch 10 Stunden unter den gleichen Bedingungen gerührt. Die organische Schicht wurde abgetrennt, mehrmals mit Wasser und verdünnter Natronlauge oder 8proz. Natriumbicarbonatlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert.

Ausbeute: 231 g (40,8%) Bis-chlormethyl-toluol, Kp.₁₀₋₁₅ 134–158°, daraus
153 g (27%) 2, 4-Bis-chlormethyl-toluol, Fp. 43,5–45°.

Chlormethylierung von Toluol in Gegenwart von Zinkchlorid und Thionylchlorid

a) 2, 4-Bis-chlormethyl-toluol

In das Gemisch aus 276 g (3 Mol) Toluol, 270 g (9 Mol) Paraformaldehyd, 600 ml Tetrachlorkohlenstoff und 273 g (2 Mol) wasserfreiem Zinkchlorid wurde unter lebhaftem Rühren bei ~25–30° getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach 15 Minuten wurde unter denselben Bedingungen mit der portionsweisen Zugabe von 357 g (222 ml; 3 Mol) Thionylchlorid begonnen (2. bis 7. Portion: 15, 30 und dann jeweils 60 Minuten nach der vorhergehenden). Nach 6–7 Stunden wurde der Ansatz unterbrochen und über Nacht stehen gelassen. 1–2 Stunden nach dem Wiederbeginn des Rührens und HCl-Einleitens bei 25–30° wurde mit der Zugabe der 3 restlichen Thionylchloridportionen in Istündigen Abständen begonnen. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 10–20 Stunden wurde die obere Schicht abgetrennt, mit Wasser und verd. Natronlauge im Wechsel gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert.

Ausbeute: 373 g (66%) Bis-chlormethyl-toluol, Kp.₁₆₋₁₃ 157–173°, daraus 348 g (60%)
2, 4-Bis-chlormethyl-toluol, Fp. 43,5–45,5°.

Aus der Fraktion 173–245°/13 Torr (~106 g) wurden durch Absaugen 65 g (9%) rohes
2, 4, 6-Tris-chlormethyl-toluol vom Fp. 89–93° gewonnen.

b) 2, 4, 6-Tris-chlormethyl-toluol

Wie vorstehend angegeben, aber mit auf 409 g (3 Mol) erhöhter Zinkchloridmenge und unter Einhalten einer Reaktionstemperatur von ~55° während der gesamten Reaktionszeit (10 Stunden). Das Thionylchlorid wurde hier innerhalb 1½ Stunde (1. Portion 20 Minuten nach Beginn der Reaktion) zugegeben. Nach dem Waschen konnten durch Einstellen in Eis bereits 228 g 2, 4, 6-Tris-chlormethyl-toluol Fp. ~90–93°, abgetrennt werden. Der Rest wurde durch Destillation des Filtrats gewonnen.

Ausbeute: 438 g (61,5%) Kp.₂₀₋₁₇ 198–250°, daraus 348 g (48,9%) 2, 4, 6-Tris-chlormethyl-toluol, Fp. ~90–93°. Analysensubstanz: Weiße geruchlose Kristalle, Fp. 96–96,5° (Äthanol).

C₁₀H₁₁Cl₃ (237,6) ber.: C 50,56; H 4,67;
gef.: C 50,58; H 4,77.

Chlormethylierung von p-Chlormethyl-toluol

In ein Gemisch aus 70 g (0,5 Mol) p-Chlormethyl-toluol (erhalten durch Chlorierung von p-Xylol bei 120–130° und Destillation durch eine 35 cm hoch mit Sattelkörpern gefüllte

¹⁴⁾ Weitere Beispiele und Einzelheiten s. G. DRECHSLER, Habilitationsschrift, Merseburg 1962.

Kolonnen), 22,5 g (0,75 Mol) Paraformaldehyd, 50 ml Tetrachlorkohlenstoff und 21 g (0,15 Mol) wasserfreies Zinkchlorid wurde unter Rühren bei 50–60° 3 Stunden lang getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Nach dem Waschen der Tetraschicht mit Wasser und verdünnter Natronlauge im Wechsel und Trocknen mit Natriumsulfat wurde destilliert.

Ausbeute: 54,7 g (57,9%) Bis-chlormethyl-toluol, teilweise krist., Fp. 41–45°, daraus 34,3 g (36,3%) 2,4-Bis-chlormethyl-toluol, Fp. 44–45,5° (Äthanol) und 9,3 g (7,8%) Tris-chlormethyl-toluol, Fp. 88–92,5°, daraus 2,2 g (~1,9%) 2,4,6-Tris-chlormethyl-toluol, Fp. 94–95,5° (Äthanol).

Chlormethylierung von m-Chlormethyl-toluol

a) 2,5- und 3,4-Bis-chlormethyl-toluol

Durch Chlormethylierung von 210 g (1,5 Mol) m-Chlormethyl-toluol mit 67 g (2,25 Mol) Paraformaldehyd und 63 g (0,45 Mol) Zinkchlorid in 150 ml Tetrachlorkohlenstoff bei 50–55°, wie beim p-Chlormethyl-toluol beschrieben, Reaktionszeit aber 4½ Stunden. Zur Trennung der beiden Isomeren wurde über eine 38 cm hohe Sattelkörperkolonne destilliert.

Ausbeute (bezogen auf umgesetztes m-Chlormethyl-toluol): 53,7 g (20,8%) rohes 2,5-Bis-chlormethyl-toluol, Fp. 47–58°.

Analysensubstanz: Weiße Kristalle, Fp. 59–60° (Äthanol).

$C_9H_{10}Cl_2$ (189,1) ber.: Cl 37,50;
gef.: Cl 37,70.

105,5 g (41,1%) rohes 3,4-Bis-chlormethyl-toluol, $Kp_{0,05-0,075}$ 61–71°; n_D^{20} 1,5620–1,5656. Analysensubstanz: Farblose, stechend riechende, zu Tränen reizende Flüssigkeit, $Kp_{0,15}$ 87–88°, Kp_{12} 131–132°, n_D^{20} 1,5628.

$C_9H_{10}Cl_2$ (189,1) ber.: C 57,17 H 5,33;
gef.: C 56,91 H 5,34.

35,3 g (11%) rohes 2,4,5-Tris-chlormethyl-toluol, Fp. 58–60°.

b) 2,4,5-Tris- und 2,3,4,6-Tetrakis-chlormethyl-toluol

In das Gemisch aus 70 g (0,5 Mol) m-Chlormethyl-toluol, 68 g (2,26 Mol) Paraformaldehyd, 100 g (0,73 Mol) Zinkchlorid, 150 ml Tetrachlorkohlenstoff und 90 g (0,75 Mol) Thionylchlorid wurde unter Erwärmen auf 50–55° und Rühren 8 Stunden lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach Stehen über Nacht wurde unter denselben Bedingungen noch 2 Stunden chlormethyliert, dann gewaschen, getrocknet und destilliert.

Ausbeute: 83,2 g (70%) Rohprodukt, Kp_{13} ~170–192°, Fp. 47–61°, daraus 52,0 g (43,7%) fast reines 2,4,5-Tris-chlormethyl-toluol, Fp. 60–62°.

Analysensubstanz: Weiße Kristalle, Fp. 62–63° (Äthanol).

$C_{10}H_{11}Cl_3$ (237,6) ber.: Cl 44,77
gef.: Cl 44,9.

Durch Verreiben der anschließenden schmierigen Fraktion vom Kp_{13} 192–220° (1,8 g) mit 5 ml Benzin wurden 0,6 g weiße Substanz, Fp. 98–108°, erhalten, daraus 0,2 g (0,14%) 2,3,4,6-Tetrakis-chlormethyl-toluol, Fp. 114–114,5° (Äthanol).

$C_{11}H_{12}Cl_4$ (286,0) ber.: C 46,19 H 4,23;
gef.: C 45,83 H 4,18.

Chlormethylierung von o-Chlormethyl-toluol

2,6- und 2,3-Bis-chlormethyl-toluol

Ansatzmengen und Arbeitsweise siehe bei p-Chlormethyl-toluol. Die Hauptfraktion der 1. Destillation wurde nochmals durch eine 35 cm hohe Sattelkörperkolonne destilliert. Die ausgefallene Substanz wurde abgesaugt. Dann wurden die Filtrate mit Eis gekühlt und erneut abgesaugt, bis sich keine Kristalle mehr abschieden. Die Kristalle schmolzen fast alle $< 47^\circ$, erwiesen sich also als 2,4-Bis-chlormethyl-toluol. Zwei der durch Eiskühlung nachgefallenen Kristallfraktionen schmolzen bei $32-36^\circ$, enthielten jedoch jeweils noch einen kleinen Rest bis 50 bzw. 61° . Diese beiden Fraktionen wurden vereinigt (zusammen 2,6 g) und dreimal aus Äthanol umkristallisiert. Sie ergaben 0,3 g konstant schmelzendes 2,6-Bis-chlormethyl-toluol, Fp. $77-79^\circ$, dessen Chlorgehalt aber zu niedrig gefunden wurde.

$C_9H_{10}Cl_2$ (189,1) ber.: Cl 37,50;
gef.: Cl 36,6.

Die Filtrate müßten im wesentlichen aus 2,3-Bis-chlormethyl-toluol bestehen, weil die anderen theoretisch möglichen Bis-chlormethyl-toluole (das 2,4-, 2,5- und 2,6-Isomere) alle fest sind. Das 2,3-Isomere konnte jedoch nicht restlos von den anderen Isomeren befreit werden.

Ausbeute:

44,3 g (46,8%) rohes 2,4-Bis-chlormethyl-toluol,

Fp. $34-45,5^\circ$

0,6 g (0,6%) rohes 2,6-Bis-chlormethyl-toluol,

Fp. $77-79^\circ$

11,9 g (12,6%) flüssiges Bis-chlormethyl-toluol,

n_D^{20} 1,5630—1,5676 (vorwiegend 2,3-Bis-chlormethyl-toluol)

1,2 g (1,0%) rohes 2,4,6-Tris-chlormethyl-toluol,

Fp. $85-89^\circ$

1,3 g (1,1%) 2,4,5-Tris-chlormethyl-toluol,

Fp. $60-62^\circ$.

Chlormethylierung von 3,5-Bis-chlormethyl-toluol

a) 3,5-Bis-chlormethyl-toluol

Auf die Oberfläche von 240,4 g (2 Mol) Mesitylen¹⁵), das auf 160° erwärmt worden war, wurde unter UV-Bestrahlung ein starker Chlorstrom (zweimal mit Schwefelsäure getrocknet) geleitet. Das Einleitungsrohr endete etwa 1 cm über der Flüssigkeit. Die Temperatur im Kolben wurde allmählich auf $220-230^\circ$ erhöht, wobei darauf geachtet wurde, daß die Temperatur im Dampfraum am Ende des Einleitungsrohrs 215° nicht überstieg. Nach einer Gewichtszunahme von 138 g wurde 3 Stunden lang Stickstoff durch das Reaktionsgemisch geleitet und ohne weitere Vorbehandlung sofort unter Zusatz von etwas α -Naphthylamin im Ölpumpenvakuum destilliert. Durch nochmalige Destillation durch eine 16 cm hohe Sattelkörperkolonne (NS 29) und Umkristallisieren aus Äthanol wurden 84,8 g (22,4%) reines 3,5-Bis-chlormethyl-toluol, Fp. $41-41,5^\circ$, gewonnen. Die Nachchlorierung der Monochlormesitylen-Fractionen erhöhte die Ausbeute noch um etwa 4,5%. Gesamtausbeute: $\sim 27\%$.

¹⁵) F. W. KÜSTER u. A. STALLBERG, Liebigs Ann. Chem. 278, 210 (1894); Beilstein 5, 406.

b) 2,3,5-Tris-chlormethyl-toluol

Durch 7–8stündiges Einleiten von Chlorwasserstoff unter Rühren bei 50–55° in das Gemisch aus 18,9 g (0,1 Mol) 3,5-Bis-chlormethyl-toluol, 4,5 g (0,15 Mol) Paraformaldehyd, 6,8 g (0,05 Mol) Zinkchlorid und 40 ml Tetrachlorkohlenstoff. Bei der Destillation wurden außer 8,4 g unverändertem 3,5-Bis-chlormethyl-toluol 5,8 g (24,4%) Tris-chlormethyl-toluol, $Kp_{0,05-0,08}$ 114,5–119°, n_D^{20} 1,5816, Fp. 42–46° erhalten, daraus 1,1 g (4,2%) weiße geruchlose Kristalle, Fp. 53,5–54,5° (Äthanol).

$C_{10}H_{11}Cl_3$ (237,6) ber.: C 50,56 H 4,67;
gef.: C 50,65 H 4,62.

(3,4,5-Tris-chlormethyl-toluol konnte hier nicht isoliert werden.)

c) 3,4,5-Tris-chlormethyl-toluol

Wie Versuch b), aber bei 70–75°. Nach 1½ Stunden wurden insgesamt 4 g (0,033 Mol) Thionylchlorid innerhalb von ~5 Stunden zugegeben.

Ausbeute: 7,25 g unverändertes 3,5-Bis-chlormethyl-toluol und Zwischenfraktion, $Kp_{0,15}$ 79–109°, Fp. 33–36° und 7,1 g (30%) Tris-chlormethyl-toluol, $Kp_{0,15}$ 110–125°, Fp. 39–85°, daraus durch Destillation und Umkristallisation 0,25 g (1%) weiße geruchlose Kristalle, Fp. 105–105,5° (Äthanol).

$C_{10}H_{11}Cl_3$ (237,6) ber.: C 50,56 H 4,67;
gef.: C 50,21 H 4,74.

(Das 2,3,5-Isomere konnte hier nicht rein erhalten werden.)

d) 2,3,4,5-Tetrakis-chlormethyl-toluol

In das Gemisch aus 18,9 g (0,1 Mol) 3,5-Bis-chlormethyl-toluol, 12 g (0,4 Mol) Paraformaldehyd, 27,2 g (0,2 Mol) frisch geschmolzenem Zinkchlorid und 200 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde unter lebhaftem Rühren 12 Stunden lang Chlorwasserstoff eingeleitet, und zwar zunächst 2 Stunden bei 60°, dann bei 70–80°. 4 Stunden nach Beginn des Einleitens wurde mit der Zugabe von 11,9 g (0,1 Mol) Thionylchlorid in 1-ml-Portionen in einstündigen Abständen begonnen. Nach Waschen der organischen Schicht und Trocknen über Natriumsulfat wurde destilliert. Dabei setzten sich im Kühler 2,2 g (7,7%) Kristalle vom Fp. 78–101° ab, deren wiederholte Umkristallisation aus Äthanol und besonders Eisessig 0,15 g (0,53%) reines 2,3,4,5-Tetrakis-chlormethyl-toluol, Fp. 139–140°, ergab.

$C_{11}H_{12}Cl_4$ (286,0) ber.: C 46,19; H 4,23;
gef.: C 46,34; H 4,13.

Chlormethylierung von o-, m- und p-Xylol und anschließende partielle Chlorierung siehe¹⁰⁾

Partielle Chlorierung von Mono-chlormethyl-mesitylen

16,9 g (0,1 Mol) Mono-chlormethyl-mesitylen¹⁶⁾ wurden unter Rühren bei 60° mit 0,66 g Azoisobuttersäuredinitril versetzt. Dann wurden, ebenfalls bei 60°, zu der entstandenen hellgelben Lösung innerhalb von 2 Stunden 27 g (0,2 Mol) Sulfurylchlorid getropft (schwach exotherme Reaktion). Es wurde noch 45 Minuten bei ~60° und 1 Stunde bei 100° nachgerührt, über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen, nochmals 6 Stunden auf 95–105° erwärmt und destilliert.

¹⁶⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. III, 557.

Die 2. Fraktion (3,5 g), $Kp_{0,1}$ 105–111°, ergab 0,1 g Kristalle vom konstanten Fp. 104,5–105° (=Bis-chlormethyl-xylo¹⁾?)

$C_{10}H_{12}Cl_2$ (203,1) ber.: C 59,13; H 5,96;
gef.: C 59,07; H 6,13.

Mischschmelzpunkt mit Tris-chlormethyl-toluol vom Fp. 105–105,5°: 78–96°, Mischschmelzpunkt mit Tetrachlor-isoduro¹⁾ vom Fp. 105–106°: 80–84°

Die letzte Fraktion (1,3 g), $Kp_{0,1}$ 136–138° lieferte 0,09 g Kristalle vom Fp. 52,5–54,5°, die mit 2,3,5-Tris-chlormethyl-toluol (Fp. 53,5–54,5°) ohne Despression schmolzen.

Partielle Chlorierung von Bis-chlormethyl-mesitylen

Die Lösung von 21,7 g (0,1 Mol) 2,4-Bis-chlormethyl-mesitylen¹⁶⁾ in 150 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde analog dem Mono-chlormethyl-mesitylen mit 1 g Azoisobuttersäuredinitril und 27 g (0,2 Mol) Sulfurylchlorid bei 60–65° bzw. Siedetemperatur chloriert. Bei der Aufarbeitung durch Destillation und fraktionierte Kristallisation konnte in geringer Menge eine Substanz isoliert werden, die nach elfmaliger Umkristallisation aus Äthanol bei 134–135° schmolz und mit 2,3,4,5-Tetrakis-chlormethyl-toluol keine Schmelzpunktsdepression ergab.

Partielle Chlorierung von Bis-chlormethyl-durol zum 2,3,4,5,6-Pentakis-chlormethyl-toluol

a) Bis-chlormethyl-durol

In die Suspension von 20 g (0,15 Mol) DUROL¹⁷⁾ in 80 g konz. Salzsäure und 60 g Formalin (36proz.) wurde unter Rühren bei 75° 8 Stunden lang Chlorwasserstoff eingeleitet. Beim Erkalten bildete sich eine steinharte Masse (32,8 g) vom Fp. 144–166°. Sie wurde im Exsikkator etwas getrocknet und dann mit 600 ml Äthanol ausgekocht, wobei 10,4 g Substanz vom Fp. 182–188° ungelöst blieben. Die alkoholische Lösung schied beim Erkalten 3,9 g Kristalle vom Fp. 184–189° aus.

Gesamtausbeute: 14,3 g (41,8%) Rohprodukt.

Daraus durch Umkristallisieren aus einem Gemisch aus Äthanol und Benzol (etwa 4:1) 11 g (31,7%) Bis-chlormethyl-durol, Fp. 192,5–194°. (Die Mutterlaugen wurden nicht noch einmal eingesetzt.)

b) Partielle Chlorierung des Bis-chlormethyl-durols

α) mit elementarem Chlor

In das Gemisch aus 11,5 g (0,05 Mol) Bis-chlormethyl-durol und 85 ml Tetrachloräthan wurden bei 80° Badtemperatur (bei 60° hatte sich alles klar gelöst) 5,4 g Chlor eingeleitet. Dauer: 2³/₄ Stunden. Es schieden sich 6 g (35,8%) Kristalle aus, Fp. 220–225°, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol und Aceton konstant bei 238–239° schmolzen. Das 2,3,4,5,6-Pentakis-chlormethyl-toluol wurde für die Analyse noch je einmal aus Benzol und Aceton umkristallisiert und 2 Stunden bei 100° getrocknet, war aber noch nicht rein.

$C_{12}H_{13}Cl_5$ (334,5) ber.: Cl 53,00;
gef.: Cl 52,1 (Carius).

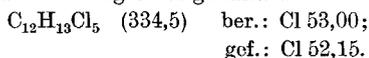
β) mit Sulfurylchlorid und Peroxyd

Die Mischung von 23 g (0,1 Mol) Bis-chlormethyl-durol, 150 ml Tetrachlorkohlenstoff, 40 g (0,3 Mol) Sulfurylchlorid und 1 g Benzoylperoxyd wurde bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung (3¹/₂ Stunden) unter Rückfluß gekocht, wobei sich allmählich 27,8 g (83,2%) rohes Pentakis-chlormethyl-toluol vom Fp. 220–225° abschieden. (Das Filtrat

¹⁷⁾ J. v. BRAUN u. J. NELLES, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1094 (1934).

ergab beim Eindampfen im Vakuum zur Trockne noch 6,2 g Kristalle vom Fp. 121–150°, die nicht weiter aufgearbeitet wurden.)

22 g der Substanz vom Fp. 220–225° wurden bei 180–200° im Vakuum (16 Torr) sublimiert. Dabei bildeten sich verschiedene, im Intervall von 133 bis 204° schmelzende Sublimate. Der Sublimationsrückstand (18,5 g, Fp. 225–229°) wurde aus Butylacetat, Dioxan, nochmals Butylacetat und Benzol umkristallisiert und ergab 5,6 g (16,5%) weiße Kristalle vom konstanten Fp. 239–240°. Für die Analyse wurde das 2,3,4,5,6-Pentakis-chlormethyl-toluol noch dreimal aus Dioxan umkristallisiert und auf Ton getrocknet. Auch hier wurde wieder zu wenig Chlor gefunden.



Konstitutionsaufklärung des 2,4,6-Tris-chlormethyl-toluols (als Beispiel)

a) Oxydation mit Permanganat

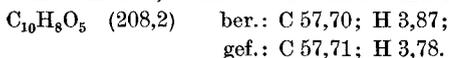
23,7 g (0,1 Mol) 2,4,6-Tris-chlormethyl-toluol wurden mit 38 g Kaliumhydroxyd in 1000 ml Wasser bei etwa 95° unter Rühren portionsweise mit 102 g Kaliumpermanganat versetzt. Nach 8stündiger Reaktion wurde noch heiß vom Braunstein abgesaugt und mit Schwefelsäure angesäuert. Es fielen 19,5 g (87,3%) Prehnitsäure aus, Fp. 264,5–268° (Wasser).

b) Oxydation mit Salpetersäure

47,5 g (0,2 Mol) 2,4,6-Tris-chlormethyl-toluol wurden mit 325 g 40proz. Salpetersäure 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Es fiel eine weiße Säure aus, Fp. 266–271,5°. Sie wurde für die Analyse siebenmal aus Wasser umkristallisiert, wobei sich der Schmelzpunkt aber fast nicht änderte. Es liegt eine Methyl-formyl-benzol-dicarbonsäure vor.

Ausbeute: 33,5 g (80,5% d. Theorie).

Weiß kristalline Substanz, Fp. 268–274°, leicht löslich in Aceton, Äthanol und heißem Wasser, schwerer löslich in Äther, schwer in kaltem Wasser, praktisch unlöslich in kaltem und heißem Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Cyclohexan.

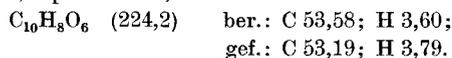


Die Säure reagiert mit Aldehydgruppen. Sie liefert ein Phenylhydrazon vom Fp. ~250°, entfärbt bereits bei Raumtemperatur wäßrige Permanganatlösung und reduziert sofort ammoniakalische Silbernitratlösung bei Zusatz von etwas Alkalilauge. Fehlingsche Lösung wird dagegen nicht merklich reduziert.

c) Weiteroxydation der Aldehydsäure mit Permanganat

Die Lösung von 5,2 g (0,025 Mol) der Aldehydsäure und 2,8 g (0,05 Mol) Kaliumhydroxyd in 125 ml Wasser wurde bei Raumtemperatur portionsweise mit 11,2 g Kaliumpermanganat versetzt. Dann wurde noch 8 Stunden auf ~80° erwärmt.

Ausbeute: 2,8 g (44%) Prehnitsäure, Fp. 260–264,5°. Mischschmelzpunktsbestimmung mit Prehnitsäure anderer Herkunft ohne Depression) und 1,4 g (25%) Methyl-trimesinsäure, Fp. 299–300,5°.



Die Titration ergab 3 Carboxylgruppen.

Merseburg, Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. August 1962.