

Reaktionen in energiereichen Lösungsmitteln

II. Mitteilung

Über den direkten Ersatz von Nitrogruppen durch Chlor und über ein neues Chlorierungsverfahren

Von

Hans Meyer

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität Prag

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1915)

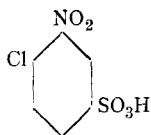
Als die in der vorhergehenden Mitteilung beschriebene Reaktion auf nitrierte Sulfosäuren angewendet wurde, zeigte es sich, daß durch Thionylchlorid bei hoher Temperatur in glatter Reaktion Abspaltung des Salpetersäurerestes und Ersatz desselben durch das Halogen erfolgt, ein Resultat, das vor allem in der Benzolreihe außerordentlich überraschend erscheinen mußte, weil ja hier die Nitrogruppe selbst durch die stärksten bekannten Chlorierungsmittel nicht entfernt werden kann.¹

In Thionylchlorid wird dagegen — und ebenso verhalten sich, wie später gezeigt werden wird, eine Reihe anderer Atomgruppen — die NO_2 -Gruppe leicht beweglich und wird in vollkommen glatter Reaktion gegen Chlor ausgetauscht.

¹ Siehe dazu das Lehrbuch von V. Meyer und Jacobson, II. (2), 329.

Beispiele.

1. 2 g Chlornitrobenzolsulfosäure



wurden mit 4 *cm*³ Thionylchlorid 10 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 160 bis 180° erhitzt. Das nach dem Erkalten geöffnete Rohr zeigte Druck und ließ ein an der Luft braun werdendes Gas ausströmen.

Der flüssige Röhreninhalt wurde mit Lauge versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Es ging ein farbloses Öl über, das bei Winterkälte erstarrte und nur Spuren von Stickstoff enthielt. Schmelzpunkt 12 bis 16°.

Die Substanz siedete vollständig zwischen 210 bis 213° (748 *mm* Druck) und erstarrte nach der Destillation beim Abkühlen zu einer bei 16° schmelzenden Krystallmasse.

Die Analyse und die physikalischen Konstanten des nunmehr vollkommen stickstofffreien Produktes erwiesen es als reines 1, 2, 4-Trichlorbenzol.

0·1816 g gaben 0·4283 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl	58·8	58·4

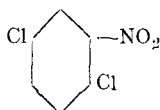
2. Parachlornitrobenzol, in gleicher Weise behandelt, lieferte eine mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Substanz von charakteristischem Geruch, die stickstoff- und schwefelfrei war, aus Alkohol umkrystallisiert sowohl für sich als auch mit Paradichlorbenzol gemischt bei 53° schmolz und sich auch durch die Analyse als mit letzterer Verbindung identisch erwies.

0·0452 g gaben 0·0885 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl	48·3	48·4

3. Paradichlornitrobenzol,



in der beschriebenen Weise behandelt, ergab ein in der Kälte krystallisierbares Öl, das nach seinem Verhalten und der Analyse mit dem aus Chlornitrobenzolsulfosäure 1, 2, 4 erhaltenen Trichlorbenzol identisch war.

0·1433 g gaben 0·3364 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl	58·8	58·2

4. 4 g Nitrobenzol, mit 8 cm^3 Thionylchlorid auf 140 bis 160° während 9 Stunden erhitzt, erwies sich als nahezu vollständig unverändert. Auch bei 160 bis 180° war in der gleichen Zeit keine wesentliche Umsetzung erfolgt. Bei 180 bis 200° war die Chlorbenzolbildung schon deutlich nachweisbar, bei 190 bis 200° war sie in 10 Stunden quantitativ.

Als der Versuch unter Zusatz von gepulvertem Bromkalium ausgeführt wurde, entstand auch nur Chlorbenzol.

5. *m*-Nitrobenzolsulfosäure. Hier verlief die Reaktion nicht ganz glatt. Nach 13stündigem Erhitzen von 3 g Säure mit 6 cm^3 Thionylchlorid auf 180 bis 200° war zwar in der Hauptmenge Dichlorbenzol entstanden, das durch den Siedepunkt (176° nach Siwoloboff) und durch die immerhin genügend stimmende Analyse (gefunden 51% Cl, berechnet 48·3%) identifiziert wurde, aber als Nebenprodukt wurden je nach der Einwirkungsdauer des Thionylchlorids entweder bei 82 bis 96° schmelzende, in kaltem Alkohol schwer lösliche Nadeln erhalten, die Halogen und Stickstoff, aber keinen Schwefel enthielten (Versuchsdauer 9 Stunden, Temperatur 180 bis 200°) oder, allerdings nur in sehr kleinen Mengen, bei 13 oder mehr Stunden wahrender Erhitzung eine bei 165 bis 175° schmelzende stickstofffreie Substanz, die sehr chlorreich war.

Auf diesen Versuch wird noch weiter unten zurückgekommen werden.

6. 3 g 1,5-Dinitroanthrachinon wurden mit 6 cm^3 Thionylchlorid 10 Stunden lang auf 180 bis 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser und Lauge digeriert und aus Eisessig, Chlorbenzol und Nitrobenzol gereinigt.

Die so erhaltenen kleinen Kryställchen schmolzen bei 251°.

Die Analyse wies auf Dichloranthrachinon:

0·1565 g gaben 0·1452 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl	25·7	25·2

Mit reinem 1,5-Dichloranthrachinon, das nach Eckert bei 248° schmilzt, gemischt, wurde die Substanz bei 248 bis 249° flüssig.

Mit Kupferpulver und konzentrierter Schwefelsäure trat die charakteristische Blaufärbung auf.

7. 2 g Orthonitroanisol wurden mit 4 cm^3 Thionylchlorid 9 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt. Das alkalisch gemachte Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert. Es ging ein Öl über, das bei 195 bis 200° siedete. Die bei 195 bis 197° übergangende Hauptmenge ergab die für Orthochloranisol berechneten Analysenwerte.

0·1444 g lieferten 0·1436 g Chlorsilber.

0·1197 g gaben bei der Methoxylbestimmung 0·2022 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl	24·9	24·6
CH ₃ O	21·8	22·2

Ein Teil des Reaktionsproduktes war indessen bei der hohen Temperatur verseift worden, wie sich bei der Untersuchung der alkalischen Waschwässer ergab. Diese lieferten, nach dem Ansäuern mit Wasserdampf behandelt, ein gelbes öliges Destillat, das in der Kälte teilweise zu langen Krystallfäden erstarrte.

Auf Zusatz von Petroläther vermehrte sich die feste Ausscheidung. Sie wurde abgetrennt und aus Benzol umkrystallisiert.

Es wurden so schwach gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 66° erhalten, deren Analyse auf die Formel eines Trichlorphenols stimmenden Chlorgehalt ergab.

0·0830 g lieferten 0·1784 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl	53·9	53·2

Schmelzpunkt (66 statt 67°) und Siedepunkt (245 statt 244°) weisen mit Bestimmtheit auf das Vorliegen von 1, 2, 4-Trichlorphenol.

Aus der öligen Mutterlauge konnte eine Hauptfraktion vom Siedepunkt 210 bis 215° abgetrennt werden, die sich als Orthochlorphenol bestimmen ließ.

Wie sich aus dem Versuch mit Metanitrobenzolsulfosäure und aus dem zuletzt angeführten Versuch mit Nitroanisol ergibt, kann das Thionylchlorid unter Umständen direkt chlorierend wirken.

Das ergab sich besonders auffällig bei dem Studium der Einwirkung von Thionylchlorid auf gewisse Naphtalinderivate; die dabei erhaltenen Resultate waren so wenig durchsichtig, daß es notwendig erschien, zunächst einmal nichtsubstituierte Kohlenwasserstoffe zu untersuchen.

Dabei ergab sich das wichtige Resultat, daß echte Benzolkerne (wie im Benzol, im Diphenyl oder Anthrachinon) auch bei 200° weit überschreitenden Temperaturen von Thionylchlorid durchaus nicht angegriffen werden, daß aber durch die Nachbarschaft oder, richtiger gesagt, Gegenwart gewisser Atome oder Atomgruppen im Molekül auch Kernwasserstoff durch Chlor substituierbar werden kann und daß aliphatische Substanzen sowie aliphatische Seitenketten — und dahin muß man auch die eine Hälfte des Naphtalinmoleküls rechnen — in sehr vielen Fällen außerordentlich glatt substituiert werden.

Chlorierungen mit Thionylchlorid unter Druck.

1. Naphtalin. 3 g Naphtalin wurden mit 6 cm^3 Thionylchlorid 9 Stunden auf 170 bis 180° erhitzt. Der Kohlenwasserstoff löst sich im Thionylchlorid mit violetter Farbe. Nach Beendigung der Reaktion ist die Lösung dunkelgrün.

Nach der Zerstörung des überschüssigen Säurechlorids mit Lauge wurde mit überhitztem Wasserdampf destilliert, wobei, wenn auch langsam, fast alles überging. Das destillierte, schön krystallisierte, farblose Produkt wurde bis zum konstanten Schmelzpunkt 63 bis 64° aus Alkohol umkrystallisiert.

0·0779 g lieferten 0·1118 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Cl	35·5	36·0

Um die Konstitution des Produktes aufzuklären — die Dichlornaphtaline sind in der Literatur nur recht oberflächlich beschrieben —, habe ich zunächst versucht, durch Permanganat oder andere Oxydationsmittel zu den entsprechenden Phtalsäuren zu gelangen. Das ist aber nicht gelungen.

Guten Erfolg hatte aber die gemäßigte Oxydation, die zum Naphtochinon führte. Es wurde folgendermaßen vorgegangen.

2 g Dichlornaphtalin wurden in 30 cm^3 Eisessig gelöst und in eine Lösung von 7 g Chromtrioxyd in 70 cm^3 Eisessig, der ein Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt worden war,¹ einfließen gelassen. Zur Beendigung der Reaktion wurde eine Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt.

Dann wird in die zirka zehnfache Menge Wasser gegossen und das ausgeschiedene Chinon aus Alkohol umkrystallisiert. Schließlich wird noch im Vakuum sublimiert, wobei die Substanz vollkommen rein in schönen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 174° erhalten wird. Nebenprodukte wurden in nennenswerter Menge nicht erhalten. Aus den Eigenschaften dieses Chinons folgt, daß es aus dem 1,4-Di-

¹ Siehe dazu Eckert, M. 35, 294 (1914).

chlornaphtalin hervorgegangen sein muß, mit dem sonach das Einwirkungsprodukt von Thionylchlorid auf Naphtalin identisch ist.

2. Azobenzol. Bei 180 bis 200° wurde ein nicht näher untersuchtes gelbrotes Öl und ein Gemisch fester Substanzen erhalten.

Durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol und Eisessig konnte dieses Gemisch in seine beiden Komponenten, eine bei 134 bis 138° und eine bei 182 bis 185° schmelzende Substanz, zerlegt werden.

Erstere Substanz erwies sich als 2, 2'-Dichlorazobenzol, das nach den Literaturangaben bei 137° schmilzt.

0·0417 g gaben 0·0486 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl.....	28·3	28·7

Die zweite Substanz erwies sich als das isomere 4, 4'-Dichlorazobenzol (Schmelzpunkt 183 bis 184°).

0·0358 g gaben 0·0411 g Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl.....	28·3	28·4

Chlorierung von Seitenketten.

Der Ersatz von einem, zweien oder allen drei Wasserstoffatomen in methylierten aromatischen Verbindungen gelingt leicht, wenn man die Reaktionstemperatur noch etwas höher hält. Im allgemeinen empfiehlt es sich, bei 230 bis 250° zu arbeiten.

Es wurde so aus Toluol Benzylidenchlorid und Benzotrichlorid, aus α -Methylantrachinon Mono- und Dichlormethylantrachinon erhalten. Mit einiger Vorsicht und namentlich unter Benutzung von Verdünnungsmitteln (Tetrachloräthan, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol) kann man auch die Reaktion

in zwei Phasen zerlegen, so z. B. aus Toluolsulfosäuren Chlortoluole darstellen.

Interessant ist namentlich, daß man in der geschilderten Weise eine Reihe von Chlorbenzoesäuren erhalten kann, die sonst nicht leicht zugänglich sind.

So habe ich aus dem Einwirkungsprodukt von Thionylchlorid auf Ortho- und Paratoluolsulfochlorid durch Verkochen mit Wasser in fast quantitativer Ausbeute die entsprechenden Chlorbenzoesäuren erhalten und ebenso, sogar bei noch niedrigerer Temperatur (200 bis 220°) aus den entsprechenden Nitrotoluolen.

Bemerkenswert ist, daß die Reaktion in der Metareihe nie ganz so glatt verläuft, was sich, wie schon weiter oben angedeutet wurde, namentlich in der Naphtalinreihe geltend macht.

Auf den Ersatz anderer Atome und Atomgruppen bei der geschilderten Reaktion gedenke ich bei anderer Gelegenheit zurückzukommen; es sei nur daran erinnert, daß J. Pollak,¹ dem ich seinerzeit von meinen Beobachtungen Mitteilung machte, imstande war, auch SCH_3 -Gruppen gegen Chlor auszutauschen.

¹ Monatshefte für Chemie, 35, 1449 (1914).
