

Über eine Wanderung des Broms bei der Seitenkettenschlorierung von Bromtoluolen

Von

FRITZ ASINGER

Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1934)

Bei einem Versuch, 3-Brom-5-chlor-benzaldehyd aus dem 3-Brom-5-chlor-toluol über das Benzalchlorid herzustellen (das Benzalchlorid wurde durch Chlorieren von 3-Brom-5-chlor-toluol bei zirka 180—190° gewonnen), zeigte sich, daß nach dem Verseifen des Benzalchlorides mit konzentrierter Schwefelsäure bei zirka 80° nicht 3-Brom-5-chlor-benzaldehyd, sondern 3, 5-Dichlor-benzaldehyd entstand, während Brom aus der Seitenkette austrat. Es mußte also während der Chlorierung eine Verdrängung des Kernbroms stattgefunden haben, welches, wie eine nähere Untersuchung dieser Tatsache auch an anderem Material ergab, nicht mit dem abströmenden Chlorwasserstoffgas entwich, sondern sogleich in die Seitenkette eintrat.

Verdrängungen von Brom durch Chlor bei Chlorierungen mit gasförmigem Chlor sind sehr häufig beobachtet worden. Wie z. B. EIBNER¹ gezeigt hat, vermag Chlor das Brom aus Brombenzol vollständig zu verdrängen, so daß man neben geringen Mengen anderer Stoffe reines Monochlorbenzol erhält. Anders jedoch verhalten sich Bromtoluole beim Chlorieren in der Hitze. Über deren Chlorierung zur Benzylchloridstufe herrschen in der Literatur einander widersprechende Angaben vor.

So gibt SRPEK² an, beim Chlorieren von *p*-Bromtoluol in der Seitenkette zur Benzylchloridstufe ein Produkt erhalten zu haben, aus welchem er durch Ausfrieren und mehrfache Kristallisation ein Substanzgemisch isolieren konnte, welches in der Hauptsache nach aus *p*-Brom-benzylbromid bestand.

Später berichtet BOESEKEN³ aber über die Darstellung von *p*-Brom-benzylchlorid durch Chlorieren von *p*-Brom-toluol in der Siedehitze und ebenso wollten JACOBS und HEIDELBERGER⁴ aus *o*-Brom-toluol *o*-Brom-benzyl-

¹ EIBNER, Ber. D. ch. G. 36, 1903, S. 1230.

² SRPEK, Monatsh. Chem. 11, 1890, S. 431, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 99, 1890, S. 431.

³ BOESEKEN, Rec. trav. chim. 23, 1904, S. 99.

⁴ JACOBS und HEIDELBERGER. Journ. biolog. Chem. 20, 1915, S. 665.

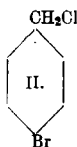
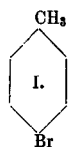
chlorid und in neuester Zeit BERGER⁵ *m*-Brom-benzylchlorid gewinnen, während, wie später gezeigt werden wird, auch hier unter gleichen Bedingungen ein Substanzgemisch mit einem erheblichen Bromgehalt in der Seitenkette entsteht. Auch OLIVIER⁶, welcher 3, 5-Dibrom-benzylchlorid durch direkte Chlorierung von 3, 5-Dibrom-toluol in der Hitze zu erhalten hoffte, weist darauf hin, daß er immer ein weder durch Destillation unter vermindertem Druck, noch durch mehrfache fraktionierte Kristallisation trennbares Gemisch erhielt, dessen Natur er nicht aufklären konnte.

Es wurde nun in vorliegender Arbeit an einer Reihe von Präparaten, wie *o*-, *m*- und *p*-Brom-toluol, ferner 3, 5-Dibrom-toluol festgestellt, daß eine Chlorierung von Brom-toluolen in der Seitenkette unter den oben angegebenen Bedingungen weder zur Benzylchloridstufe, noch gar zur Benzalchloridstufe ohne teilweise oder völlige Verdrängung des Kernbroms (welches in die Seitenkette eintritt) möglich ist, und daß das Endprodukt aus einem Gemisch verschiedener Substanzen besteht, deren Trennung trotz oftmaliger Kristallisation nicht durchgeführt werden kann. Die verschiedenen Präparate wurden zur Benzylchloridstufe, einige auch zur Benzalchloridstufe chloriert, in welchen Produkten sodann das Gesamt-halogen als auch das Seitenkettenhalogen bestimmt wurde. Die Chlorierung wurde bei 180—200°, aber auch bei niedrigerer Temperatur (160—170°) durchgeführt und es zeigte sich, daß die Chlorierungstemperatur für die Zusammensetzung des Endproduktes von wesentlicher Bedeutung war, insofern, als bei niedrigerer Temperatur (160—170°) die Verdrängung des Kernbroms nicht so weitgehend war als bei höherer Temperatur (180—200°). Ferner ist noch mit der Tatsache zu rechnen, daß bei einer vollständigen Verdrängung des Kernbroms aus der Molekel (eine solche findet bei allzu hoher Temperatur statt) ein Gewichtsverlust eintritt, was bei einem, wie im vorliegenden Fall, durch Wägung verfolgten Chlorierungsvorgang eine Mehraufnahme von Chlor bedingt, als der berechneten Menge entspricht.

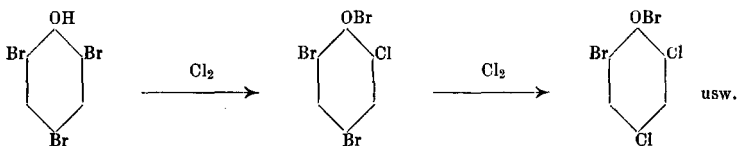
Arbeitet man aber bei oben angegebenen Temperaturen, so entsteht als Endprodukt ein Substanzgemisch, das den erwarteten berechneten Chlor-Bromgehalt besitzt (also ein reines Präparat vor-täuscht), während ein teilweiser Platzwechsel zwischen Chlor und Brom ohne Bromverlust eingetreten ist, z. B. entsteht aus I. neben II. teilweise auch III.

⁵ BERGER, J. prakt. Chem. 133, 1932, S. 346.

⁶ OLIVIER, Rec. trav. chim. 45, 1926, S. 296.



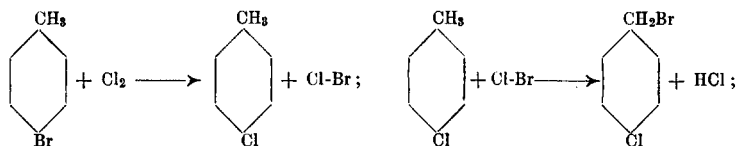
Über einen ähnlichen Fall berichtet BENEDIKT⁷, der beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Tribromphenol in verdünnter Salzsäure ein Gemisch von Chlor-Phenolbromiden erhielt, eine Reaktion, bei der das Kernbrom, welches durch das Chlor verdrängt wurde, an den Sauerstoff abwanderte, z. B.:



Bei kristallisierten Endprodukten der Seitenkettenschlorierung konnten durch mehrmalige Kristallisation aus Alkohol Produkte abgeschieden werden (zirka 25—30%), die einen bedeutend höheren Bromgehalt als die Ausgangsverbindung aufwiesen, welche Erscheinung dadurch erklärt werden kann, daß ein Teil des verdrängten Kernbroms in die Seitenkette eines noch unversehrten Molekels eintrat, so daß z. B. aus einem 3, 5-Dibrom-toluol auch unter anderem ein 3, 5-Dibrom-benzylbromid entstand. Die im vorstehenden erwähnten Tatsachen ließen sich durch die Annahme einer Verdrängung des Kernbroms durch das Chlor und durch eine Seitenkettenbromierung durch das verdrängte Brom ohne weiteres erklären, wenn, wie dies der Fall sein müßte, ein Verlust an Brom auftreten würde, da ja die Hälfte des Broms bei Substitutionsreaktionen verloren geht. Dies ist aber nicht der Fall, wie besonders Versuche an Monobrom-toluolen ergeben haben, bei denen nach der Chlorierung der gewünschte Chlor-Bromgehalt vorhanden war. Auch das bei der Chlorierung frei werdende Chlorwasserstoffgas, welches bei einem tatsächlichen Bromverlust mit Brom oder Bromwasserstoffgas vermischt sein müßte, wurde aufgefangen und eine Halogenbestimmung ergab die völlige Abwesenheit von Brom.

Nimmt man jedoch die Bildung von sehr reaktionsfähigem Chlor-Brom an, so würde der Reaktionsverlauf sich nach folgender Formulierung erklären.

⁷ BENEDIKT, *Monatsh. Chem.* 4, 1883, S. 236, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* 92, 1883, S. 236.



Analoge Fälle, bei denen z. B. Chlor-Jod zur Jodierung organischer Körper herangezogen wurde, sind sehr häufig in der Literatur vermerkt. So wurde Chlor-Jod sowohl zur Jodierung von Aminen⁸ als auch zur Jodierung von Phenolen⁹ und Indigo¹⁰ verwendet. In der Patentliteratur ist sogar eine Bromierung von Indigo mit flüssigem Chlor-Brom beschrieben¹¹. Inwieweit eine derartige Annahme berechtigt ist, werden weitere Versuche an geeignetem Material, die bereits im Gange sind, zeigen.

Experimenteller Teil.

Zur Analyse wurden immer die undestillierten Rohprodukte der Seitenkettenchlorierung verwendet, die vorher im Vakuum über Ätzkali von anhaftendem Chlorwasserstoffgas befreit wurden. Die Bestimmung des Seitenkettenhalogens wurde an Benzylhalogeniden durch Verseifen mit alkoholischer Lauge¹² (auf 0.3—0.4 g Subst. 4 g Ätzkali, 50 cm³ 96%igen Alkohol und 25 cm³ Wasser, Kochdauer 1 Stunde), bei Benzalhalogeniden mit konzentrierter Schwefelsäure bei 100—140° vorgenommen. Das bei letzterer Methode frei werdende Halogenwasserstoffgas, welches bei Anwesenheit von Brom in der Seitenkette mit Bromdampf (infolge der Oxydationswirkung der konzentrierten Schwefelsäure) vermischt war, wurde durch einen Stickstoff- oder Kohlensäurestrom in eine mit verdünnter Bisulfitlösung beschickte Waschflasche geleitet. Das Halogen wurde mit Silbernitratlösung gefällt und nach Wägung durch Erhitzen im Chlorstrom in Chlorsilber verwandelt und wieder gewogen. Das Verseifungsprodukt konnte durch Eingießen in Wasser aus der konzentrierten Schwefelsäure ausgefällt werden. Um die Beständigkeit des Kernchlors und die Genauigkeit der Methode zu prüfen, wurden zuerst mit bekannten Benzalhalogeniden Bestimmungen des Seitenkettenhalogens vorgenommen.

⁸ WHEELER, Am. Chem. J. 44, 1910, S. 500; FICHTER, J. prakt. Chem. 74, 1906, S. 313; WILLGERODT und HEUSNER, Ber. D. ch. G. 40, 1907, S. 4078.

⁹ WILLGERODT und SCHLOSS, Ber. D. ch. G. 44, 1911, S. 1709.

¹⁰ KALB und BERRER, Ber. D. ch. G. 57, 1924, S. 2105.

¹¹ D. R. P. 209.078, Frdl. Teerfarb. Fabrikat. 9, S. 530.

¹² Vergl. OLIVIER, Rec. trav. chim. 45, 1926, S. 298.

0.3—0.5 g Substanz wurden in einem 50 cm³ fassenden Schliffkolben mit 10 cm³ konzentrierter Schwefelsäure versetzt und unter Umschütteln auf 100° erhitzt. Nach 5 Minuten wurde die Temperatur auf 140° gesteigert und die Gase, wie bereits erwähnt, in die Waschflaschen geleitet. Im nachstehenden sind einige Resultate angeführt, die nach dieser Arbeitsweise erhalten wurden.

a) 0.3497 g 2,5-Dichlor-benzalchlorid¹³ gaben 0.4493 g AgCl.

Ber. für C₇H₄Cl₂: Seitenkettenchlor 30.86%.

Gef.: 31.78%.

Nach dem Eingießen der konz. Schwefelsäure in Wasser wurden 96% d. Th. an 2,5-Dichlor-benzaldehyd vom Schmelzpunkt 56—57° erhalten. (Lit. 57°.)

b) 0.3840 g 3,5-Dichlor-benzalbromid¹⁴ gaben 0.4482 g AgBr.

Ber. für C₇H₄Cl₂Br₂: Seitenkettenbrom 50.15%.

Gef.: 49.67% und 93% d. Th. an 3,5-Dichlor-benzaldehyd vom Schmelzpunkt 65°.

c) 0.2617 g 3,5-Dichlor-benzalchlorid¹⁵ gaben 0.2330 g AgCl.

Ber. für C₇H₄Cl₂Br₂: Seitenkettenchlor 22.25%.

Gef.: 22.03% und 95% d. Th. an 3,5-Dibrom-benzaldehyd vom Schmelzpunkt 89°.

o-Brom-benzylchlorid.

o-Brom-toluol wurde bei 170—180° mit der für die Benzylchloridstufe nötigen Menge Chlor beladen und das Rohprodukt ohne Destillation 12 Stunden im Vakuum über Ätzkali stehen gelassen. Eine Halogenbestimmung zeigte folgende Chlor-Bromwerte.

Ber. für C₇H₆ClBr: Cl 17.26, Br 38.91%.

Gef.: Cl 17.65, Br 39.16%.

Man würde also annehmen, daß sich reines *o*-Brom-benzylchlorid gebildet hat. Eine Bestimmung des Seitenkettenhalogens ergab aber folgendes Resultat.

Ber.: Cl 17.26, Br 0.00%.

Gef.: Cl 8.10, Br 11.6%.

¹³ 2,5-Dichlor-benzalchlorid wurde aus dem betreffenden Aldehyd mit Phosphorpentachlorid hergestellt. Vergl. F. ASINGER und G. LOCK, *Monatsh. Chem.* 62, 1933, S. 323, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 142, 1933, S. 129.

¹⁴ 3,5-Dichlor-benzalbromid wurde aus dem 3,5-Dichlor-toluol durch Bromieren bei 180° erhalten. Es schmilzt bei 64° und ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

¹⁵ 3,5-Dibrom-benzalchlorid wurde aus 3,5-Dibrom-benzaldehyd und Phosphorpentachlorid in Benzollösung erhalten. Ausbeute quantitativ. Schmelzpunkt aus Eisessig 58°.

p-Brom-benzylchlorid.

Die Chlorierung des *p*-Brom-toluols wurde genau, so wie oben angegeben, vorgenommen.

Gesamtchlor-Brom-Werte.

Ber. für C_7H_6ClBr : Cl 17·26, Br 38·91 %.

Gef.: Cl 17·58, Br 38·45 %.

Seitenkettenhalogen.

Ber.: Cl 17·26, Br 0·00 %.

Gef.: Cl 6·78, Br 14·12 %.

Das nach längerem Stehen erstarrte Produkt wurde zweimal aus Alkohol umkristallisiert und schmolz bei 43—44°. Es ergab folgende Chlor-Brom-Werte.

Gesamtchlor-Brom-Werte. (Berechnet auf Brom-benzylchlorid).

Ber.: Cl 17·26, Br 38·91 %.

Gef.: Cl 14·64, Br 42·87 %.

Seitenkettenhalogen.

Ber.: Cl 17·26, Br 0·00 %.

Gef.: Cl 6·92, Br 22·48 %.

p-Brom-benzalchlorid.

Dieses wurde durch Chlorieren von *p*-Brom-toluol zur Benzalchloridstufe bei 190° gewonnen.

Gesamthalogen.

Ber. für $C_7H_5Cl_2Br$: Cl 29·57, Br 33·32 %.

Gef.: Cl 30·16, Br 32·48 %.

Seitenkettenhalogen.

Ber.: Cl 29·57, Br 0·00 %.

Gef.: Cl 17·87, Br 15·93 %.

m-Brom-benzylchlorid.

Dieses wurde analog den anderen Benzylchloriden hergestellt, jedoch wurde die Temperatur hier gegen Ende der Chlorierung bis 200° gesteigert. *m*-Brom-toluol wurde aus *m*-Brom-*p*-toluidin durch Eliminierung der Aminogruppe dargestellt und es erwies sich die Zugabe der großen Mengen an Kupferpulver, wie sie die Vorschrift in den „Organic Synthesis“¹⁶ verlangt, als nicht nötig, sondern es wurde auch hier unter den gebräuchlichen Bedingungen (Verkochen

¹⁶ Organic Synthesis, Bd. 6, 1926, S. 16. (Verlag John Wiley & Sons, New York.)

der Diazolösung mit überschüssigem Alkohol) eine 59%ige Ausbeute erzielt (Organic Synthesis 54—59%).

Gesamthalogen.

Ber. für C_7H_6ClBr : Cl 17·26, Br 38·91 %.

Gef.: Cl 18·05, Br 38·33 %.

Seitenkettenhalogen.

Ber.: Cl 17·26, Br 0·00 %.

Gef.: Cl 10·91, Br 16·99 %.

3, 5 - D i b r o m - b e n z y l c h l o r i d.

3, 5 - Dibrom-toluol wurde bei 160—170° chloriert. Die Chlorierung zur Benzylchloridstufe wurde wiederholt, um die Übereinstimmung der Resultate, die ja von der Temperatur abhängig ist, festzustellen.

Gesamthalogen.

Ber. für $C_7H_5ClBr_2$: Cl 12·47, Br 56·23 %.

Versuch a.) Gef.: Cl 12·36, Br 55·92 %.

Versuch b.) Gef.: Cl 13·00, Br 55·70 %.

Seitenkettenhalogen.

Ber.: Cl 12·47, Br 0·00 %.

Versuch a.) Gef.: Cl 4·60, Br 13·07 %.

Versuch b.) Gef.: Cl 5·20, Br 14·73 %.

Das Chlorierungsprodukt erstarrte in beiden Fällen nach längerem Stehen und wurde aus Alkohol umkristallisiert. Es schmolz bei 80°. Ausbeute zirka 30% der Theorie. Die Halogenbestimmung wurde nur von einem Produkt durchgeführt.

Gesamthalogen. (Berechnet auf Dibrom-benzylchlorid.)

Ber.: Cl 12·47, Br 56·23 %.

Gef.: Cl 7·56, Br 63·00 %.

Seitenkettenhalogen.

Ber.: Cl 12·47, Br 0·00 %.

Gef.: Cl 2·80, Br 20·13 %.

Der Bromgehalt dieses Substanzgemisches ist also höher als der des als Ausgangsmaterial benützten 3, 5-Dibrom-toluols, was darauf deutet, daß ein aus dem Kern ausgetretenes Brom in die Seitenkette eines noch unversehrten 3, 5-Dibrom-toluols eingetreten ist. Reines 3, 5-Dibrom-benzylbromid konnte jedoch nicht isoliert werden.

3, 5 - D i b r o m - b e n z a l c h l o r i d.

Die Chlorierung des 3, 5-Dibrom-toluols erfolgte wie früher, nur wurde gegen Ende der Chlorierung die Temperatur bis 200° gesteigert, da die Chloraufnahme bei 160—170° nur mehr langsam vor sich ging.

Gesamthalogen.

Ber. für $C_7H_4Cl_2Br_2$: Cl 22·25, Br 50·15 %.

Gef.: Cl 25·60, Br 45·87 %.

Seitenkettenhalogen.

Ber.: Cl 22·25, Br 0·00 %.

Gef.: Cl 10·83, Br 16·37 %.

Auch dieses Chlorierungsprodukt erstarrte allmählich und wurde aus Alkohol umkristallisiert. Es schmolz bei 80° und ein Mischschmelzpunkt mit dem bei 80° schmelzenden Substanzgemisch von oben lag bei 78—79°.

Gesamthalogen. (Berechnet auf 3, 5-Dibrom-benzalchlorid.)

Ber.: Cl 22·25, Br 50·15 %.

Gef.: Cl 10·24, Br 60·00 %.

Seitenkettenhalogen.

Ber.: Cl 22·25, Br 0·00 %.

Gef.: Cl 3·10, Br 16·16 %.

Wie aus diesen Analysen hervorgeht, tritt das Brom nicht allein in die Seitenkette jenes Molekels ein, aus dessen Kern es durch das Chlor verdrängt wurde, sondern sucht eben eine beliebige Seitenkette auf, was im Verein mit der Tatsache, daß auch das Chlor in der Seitenkette substituierend wirkt, eine Vorstellung gibt, welche möglichen Substanzgemische entstehen.