

Paradichlorbenzol

3373

## I. Mitteilung

I. Zweck der Versuche

Paradichlorbenzol befand sich bis etwa zur Mitte des verfloßenen Krieges als wirksamstes Motten- und Ungezieferbekämpfungsmittel unter dem Handelsnamen "Globol" im freien Handel. Zur Zeit ist es vollnormen vergriffen. Es besteht dringender Bedarf an dieser Ware, wie durch Anfrage bei den Drogerieen bestätigt wurde. Die Rohstoff- und Apparatenfrage für eine beabsichtigte Fabrikation ist vornehmlich ohne besondere Schwierigkeiten schnellstens zu lösen.

Rohstoffe

Benzol mit hohem Reinheitsgrade, Chlor und Eisen oder Aluminium oder deren Chloride in geringen Mengen als Katalysator, wenig Kalk oder Soda.

Apparate

Chlorierungsturm mit Kühlvorrichtung, Neutralisationsbehälter, Filterpresse, Zentrifuge, Destillationsanlage für Normaldurckdestillation bis 200° für die Trennung von Monochlorbenzol, Siedepunkt 132°, vom Paradichlorbenzol, Siedepunkt 173,5°, und Orthodichlorbenzol, Siedepunkt 179°.

II. Schrifttum

Nach Beilstein V, 1922, S. 203 entsteht 1,4-Dichlorbenzol neben weniger o- und m-Dichlorbenzol beim Einleiten von Chlor in ein auf 60° erwärmtes Gemisch von 1000 g Benzol (oder Chlorbenzol) und 30 g AlCl<sub>3</sub>, bis die Gewichtszunahme der Theorie entspricht. Auch in Gegenwart von amalgamiertem Aluminium soll es als Hauptprodukt entstehen. Statt AlCl<sub>3</sub> kann auch FeCl<sub>3</sub> verwendet werden (Beilstein I. Erg.-Bd. S. 111). Bei 60 - 65° Chlorierungstemperatur beträgt die Ausbeute 66 bzw. 55 % der Theorie.

Im Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie, sind Verfahren, die auf die Herstellung von p-Dichlorbenzol abzielen, nicht beschrieben. Vielmehr würde dieses offenbar immer nur als Nebenprodukt der Chlorbenzolherstellung gewonnen. Nach einem verbesserten Verfahren zur Herstellung des Chlorbenzols (DRP 219 242, Ullmann Bd. II, S. 268) wird das Reaktionsprodukt direkt in Vakuum abdestilliert und der Vorlauf dem zurückbleibenden Katalysator, welcher an Wirksamkeit gewonnen hat, zugefügt und von neuem chloriert usw. Der Ansatz besteht aus 300 kg Benzol, 1 kg Fe, 1 kg Fe Cl<sub>3</sub> und zunächst 156 kg Chlor. Man erhält:

- 335 kg C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl
  - 24 " p-Dichlorbenzol
  - 15 " Dichlorbenzolgemisch
  - 115 " HCl-Gas
- Gesamtchlorverbrauch 230 kg.

Physikalische Eigenschaften

	Schmp. °C	Sdp. °C	D <sup>20</sup>
Chlorbenzol	- 45	132	1,108
p-Dichlorbenzol	53	173,7	1,526
o-Dichlorbenzol	- 14	179	1,324
m-Dichlorbenzol	- 24	173	1,282
Trichlorbenzol	17	213	1,574

Verwendungsmöglichkeiten (nach dem Schrifttum Ullmann, Beilstein usw.)

p-Dichlorbenzol empfiehlt die Agfa zum Vertilgen von Ungeziefer (Globol DRP 258 405). In Amerika dient es in der Hauptsache zum Vertilgen des Pfirsichbohrers, wofür 1925 etwa 5000 t verbraucht wurden.

Aus der Mutterlauge des p-Dichlorbenzols kann man leicht ein bei 175° siedendes Gemisch von etwa 75 % o- und 25 % p-Dichlorbenzol herausfraktionieren. Es wird von von Griesheim als Lösungsmittel für Lacke und Harze usw. empfohlen.

Nach DRP 454 899 (1921), Chem. Ztrbl. 1928, I, 2446, empfiehlt die Chem. Fabrik Dr. Weiss, H. Kellpre, das p-Dichlorbenzol zur Bekämpfung

fung von Pflanzenschädlingen. Verwendet wird die Lösung in Pyridin, der nanowässrige Schnierstifenlösung zusetzt. Zum Gebrauch wird die Lösung mit der erforderlichen Menge Wasser verdünnt. Dieses Mittel soll sichere Abtötung von Blatt- und Schildläusen, Blutlaus, Kollare, Lehmiaulaus, roten Spinnweb usw. bewirken, ohne Schädigung der behandelten Pflanzen und Beeinträchtigung des Geschmacks der Früchte.

Nach Ber. Chem. 1915 II, 254, vernichtet p-Dichlorbenzol Läuse.

Auch das o-Dichlorbenzol, das neben dem para-Produkt immer entsteht, ist giftig für Insekten.

Nach Grossin u. Scholl, Ind. Engng. Chem. 19, 1029, 1927 (Chem. Zentr. I, 1928, 1251, stellt es ein ausgezeichnetes Reinigungs- mittel für Metalle dar, wie Ag, Ni, Cu, Al usw. Es greift dabei die Metalle praktisch nicht an. Es wird in Form einer Paste mit Calcium- carbonat verwendet.

III. Eigene Versuche (Vers. Nr. 2001 bis 2005 vom 3.10.-26.10.45)

Wir versuchten zunächst im Laboratoriumsmaßstab die günstigsten Arbeitsbedingungen bezüglich Katalysator, Chlorierungstemperatur und Aufarbeitung festzustellen.

Versuchsordnung: Chlorierungskolben aus Glas, Rückflußkühler, 2 Waschflaschen für HCl-Absorption, Messung der Chlormenge mit Strömungsmesser, starke Rührung.

Versuch 2001, ohne Katalysator

Angewandt 500 g Benzol (Sdp. 80-85°), Absorption des Chlors (20 ltr. je Stunde), stoßweise HCl-Entbindung mit starker Wärmeentwicklung. Nach 5 Stunden abgestellt und Eisenpulver hinzugefügt, von da an regelmäßiger Chlorierungsverlauf.

Ausbeute 810 g Chlorprodukt, p-Dichlorbenzol kristallisierte schon bei Zimmertemperatur teilweise aus.

Zerlegung durch Destillation:

Siedebeginn 80°

115 g            118 - 129°             $D^{20} = 1,04$

402 g            129 - 170°

224 g            über 170° (im Vakuum destilliert)

40 g pechartiger Rückstand.

Während der Destillation machte sich Zersetzung bemerkbar, vielleicht weil das Reaktionsgemisch ohne Neutralisation direkt destilliert wurde.

Ergebnis

Trotz Anwendung der theoretischen Chlormenge besteht das Produkt zum großen Teil noch aus Monochlorbenzol neben viel Trichlorprodukt. Katalysator scheint unbedingt erforderlich.

Versuch 2002, Chlorierung in Gegenwart von Eisenpulver

425 g Benzol mit 1 g Eisenpulver (Fe-Normalkontakt bei 450° mit H<sub>2</sub> reduziert) 7 1/2 Stunden mit 40 ltr./h Chlor bei 70° behandelt. HCl-Bildung regelmäßig. Das abdestillierte Benzol wurde zeitweise in den Reaktionskolben zurückgegeben.

Reaktionsprodukt 769 g, Chloraufnahme 344 g (theor. 377 g).

Das Reaktionsprodukt bestand aus:

- 420 g Paradichlorbenzol, von selbst auskristallisiert
- 100 g " " im Gemisch mit
- 250 g Orthodichlorbenzol
- 80 g Trichlorbenzol
- 20 g Monochlorbenzol

ausbeute an:	Paradichlorbenzol	420g	= 52 % der Theorie
	Orthodichlorbenzol	250g	= 31 % " "
	Trichlorbenzol	80g	= 10 %
	zusammen		93 %

Das restliche Monochlorbenzol kann für einen neuen Chlorierungsansatz verwendet werden.

Versuch 2003, mit nicht aktiviertem Aluminium

Benzol 500 g, 1 g Al-Folie, Temp. 60-70°, 5 Stunden 50 ltr/h Chlor eingeleitet, Gewichtszunahme 331 g = 75 % der Theorie, Reaktionsprodukt keine Kristallausscheidung,  $d^{20} = 1,305$ . Es enthielt nur etwa 100 g Paradichlorbenzol.

Zusammensetzung:

- Monochlorbenzol 52 %
- Paradichlorbenzol 13 %
- Orthodichlorbenzol 30 %
- Trichlorbenzol

Ergebnis nicht günstig.

Versuch 2004, mit aktiviertem Aluminium.

Benzol 500 g, C,5 g Al aktiviert mit Sublimatlösung

C,5 g Al nicht aktiviert

Temperatur 30 - 40°, Gewichtszunahme 448 g.

Reaktionsprodukt 948 g, mit 2 % Kalkhydrat ausgeschüttelt. Bei Zimmertemperatur keine Kristallausscheidung. Bei 0° ließen sich etwa 45 g p-Dichlorbenzol abscheiden. Ergebnis ungünstig.

Versuch 2005, Wiederholung von 2002 mit Eisenpulver

500 g Benzol (Sdp. 80-85°) 4 1/2 Stunden mit 60 l/h bei 35° chloriert  
Gewichtszunahme 417 g, Gesamtprodukt 917 g,  $D^{20} = 1,26$ . Neutralisation mit 15 g Kalkhydrat. Paradichlorbenzol kristallisiert bei Zimmertemperatur teilweise aus (207 g) in Form weißer Kristalle. Farbe des Produktes auffallend hell gegenüber Versuch 2002, vielleicht auf niedrigere Chlorierungstemperatur zurückzuführen. Aufarbeitung des Reaktionsproduktes noch nicht beendet.

IV. Technische Fragen

1) Reinheitsgrad des Benzols

Es wurde eine Benzolfraktion Sdp. 80-85° verwendet, Bei höherem Reinheitsgrad ist höhere Ausbeute an kristallisiertem Produkt zu erwarten. Diese Frage ist vorläufig nicht so wesentlich, weil flüssige Mittel zur Zeit etwa zum selben Preis abgesetzt werden können wie feste.

2) Katalysator

Noch nicht ganz geklärt. Es werden noch Kleinversuche mit  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$  und mit Eisendraht durchgeführt.

3) Chlorierungsgefäß

Klein- und großtechnische Anlage vorhanden.

4) Voraussichtlicher Fabrikationsgang

Aus Rohbenzol wird die Fraktion 80 - 90° im Chlorierungsbehälter unter Kühlung bei 30 - 60° in Gegenwart des Katalysators chloriert. Der entweichende Chlorwasserstoff reißt Benzol mit sich, es ist deshalb gute Rückflußkühlung erforderlich und Wiedergewinnung des Benzols angebracht, zweckmäßigerweise durch Absorption des HCl in Wasser.

Das Reaktionsprodukt wird in der Wärme neutralisiert, z.B. mit Kalkhydrat, filtriert und in der Kälte der Kristallisation überlassen. Durch erneute Filtration wird das Paradichlorbenzol vom flüssigen Gemisch der übrigen Chlorbenzole getrennt. Das Filtrat kann durch einfache Destillation in

- 1) Monochlorbenzol
- 2) Ortho- + Paradichlorbenzol und
- 3) Trichlorbenzol

zerlegt werden.

Fraktion 1) wird für den neuen Ansatz verwendet. Fraktion 2) wird in der Kälte para-Dichlorbenzol ausgeschieden und abfiltriert bzw. abgescleudert. Der flüssige Anteil, in der Hauptsache o- und m-Dichlorbenzol mit etwas p-Isomerem kann als flüssige Ware für sich allein oder gemischt mit Fraktion 3) zum Verkauf kommen.

Zu klären ist die Unterbringung des Chlorwasserstoffs.

Kosten und Erlös

Nach Versuch 2002 sind für 1 kg Dichlorbenzol (insgesamt) erforderlich:

550 g Benzol	RM 0,4 / kg	= RM 0,22
1100 g Chlor	" 0,3 / "	= " 0,33
5 g Katalysator	1,0 / "	= " 0,01
<u>Rohstoffkosten</u>		<u>RM 0,56</u>

Löhne, Energiedienst usw. werden die Gesteungskosten auf etwa 1 RM je kg erhöhen.

Nach Rücksprache mit Abnehmern aus Drogistenkreisen können wir vorläufig einen Preis einsetzen, der es dem Kleinverkäufer gestattet, die 100 g-Packung unter einer Reichsmark abzugeben.

Wir werden also vorläufig mit einem Kilopreis von mindestens 3 RM rechnen können.

Bei Absatzstocung könnte das flüssige Produkt für den Pflanzenschutz eingesetzt werden nach Art des auf Seite 2 erwähnten Patentes unter Verwendung von Pyridinbasen, Wasser und Kalisalzen von Vorlauffettsäuren als Lösungsvermittler.

KV

*[Handwritten signature]*