

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Akt. Z. F 71 174 II a/12
Einger. 19. 12. 41

J./F. 1265

Krefeld-Jerdingen, den 18.12.1941

Verfahren zur Herstellung von Poly-chloralkyl-aromaten.

Es ist bekannt, Poly-chloralkyl-aromaten, wie beispielsweise o- und p-Xylylenchlorid dadurch herzustellen, dass man die entsprechenden Fettaromaten, wie o- bzw. p-Xylol in der Seitenkette chloriert. Ferner kann man die Produkte durch Chlormethylierung, d.h. durch Einwirkung von Formaldehyd oder Formaldehyd abspaltenden Stoffen, wie beispielsweise Paraformaldehyd und Chlorwasserstoff, mit oder ohne Kondensationsmittel, auf die entsprechenden Aromaten oder niedriger chlormethylierten Produkte gewinnen. Bei der ersten Reaktion bilden sich aber immer auch eine Reihe unerwünschter Nebenprodukte, insbesondere Kernchlorierungsprodukte. Andererseits hemmt eine bereits im Kern vorhandene Chlormethylgruppe (auch bei der Poly-chlormethylierung von Kohlenwasserstoffen bildet sich zunächst die Mono-chlormethylverbindung) den Eintritt weiterer solcher Gruppen so stark, dass die Ausbeute an Poly-chlormethyl-derivaten meist gering ist.

Es wurde nun gefunden, dass man Poly-chloralkyl-aromaten sehr leicht darstellen kann, wenn man in solche fettaromatische Kohlenwasserstoffe, die um eine Methylgruppe ärmer sind, als die angestrebte Verbindung, zunächst durch Chlormethylierung eine Chlormethylgruppe einführt und hierauf in den erhaltenen Kondensationsprodukten die Seitenketten chloriert.

Die erste Reaktion, die Chlormethylierung, kann mit fettaromatischen Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise Toluol, o-, m-, p-Xylol, Äthylbenzol, Isopropylbenzol, Diisopropylbenzol, Methylnaphthalin, Isopropyl-naphthalin, Tetrahydronaphthalin, Isopropyltetrahydronaphthalin usw. in bekannter Weise mit wässrigem Formaldehyd und Chlorwasserstoff ohne oder mit Kondensationsmitteln, wie Zinkchlorid, konzentrierter Schwefelsäure usw. oder aber mit Paraformaldehyd, Chlorwasserstoff und den genannten Kondensationsmitteln durchgeführt werden. Man kann auf diese Weise eine Chlormethylgruppe in den aromatischen Kern einführen, die in o- bzw. p-Stellung zu einem aliphatischen Rest eintritt.

Die zweite Reaktion, die Chlorierung der Seitenkette, wird in an sich bekannter Weise, zweckmässig bei erhöhter Temperatur und ohne Katalysatoren, durchgeführt. Die Menge des zur Reaktion gebrachten Chlors richtet sich nach dem angestrebten Chlorierungsgrad, da selbstverständlich auf diese Weise auch Poly-chloralkylverbindungen hergestellt werden können.

Da das in der zuerst eingeführten Chlormethylgruppe vorhandene Chlor den Eintritt von Chlor in die anderen Substituenten begünstigt, wird bei dem erfindungsgemässen Verfahren die beim ersterwähnten bekannten Verfahren leicht eintretende Kernchlorierung weitestgehend vermieden. Da ferner keine bereits Chlormethylgruppen aufweisenden Verbindungen chlormethyliert zu werden brauchen, tritt auch der Nachteil des zweiten bekannten Verfahrens nicht ein.

Beispiel 1.

Toluol wird mit wässrigem Formaldehyd und Chlorwasserstoff bei 80-90° chlormethyliert. In 145 Gewichtsteile des so erhaltenen Gemisches von o- und p-Xylylchlorid werden bei 125-135° 750 Gewichtsteile Chlor eingeleitet. Das Reaktionsprodukt, ein hellgelbes Öl, wird langsam auf ca. +10° abgekühlt und der abgeschiedene Kristallbrei scharf abgesaugt. Man erhält auf diese Weise als Rückstand 630 Gewichtsteile p-Xylylenchlorid vom Schmelzpunkt 90-96°, das durch Umkristallisieren aus Petroläther weiter gereinigt werden kann.

Das Filtrat des Ansatzes, ein gelbes Öl, wird unter vermindertem Druck fraktioniert. Die bei 120-142°/23 mm anfallende Fraktion scheidet bei längerem Stehen bei 0° 260 Gewichtsteile o-Xylylenchlorid vom Schmelzpunkt 45-51° ab, das ebenfalls durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt werden kann.

Beispiel 2.

Äthylbenzol wird mit Hilfe von wässrigem Formaldehyd und Chlorwasserstoff bei 80-85° chlormethyliert. In 618,5 Gewichtsteilen des so erhaltenen Chlormethyl-äthylbenzols, das ein Gemisch der o- und p-Verbindung darstellt, werden bei 140-155° innerhalb 2 Stunden 300 Gewichtsteile Chlor eingeleitet. Das Reaktionsprodukt, ein gelbes Öl, liefert bei der Destillation bei 100-120°/4 mm ein farbloses Öl, das Chlormethyl-chloräthylbenzol.

-5-

Beispiel 3.

In 618,5 Gewichtsteile eines Chlormethyl-xylol-Gemisches vom Kp. 104-108°/14 mm wie es durch Chlormethylierung von Rohxylol mit wässerigem Formaldehyd und Chlorwasserstoff erhalten wird, werden bei 140-150° 300 Gewichtsteile Chlor eingeleitet. Das gelbe, ölige Reaktionsprodukt kann durch Hochvakuumdestillation gereinigt werden. Das Dichlormethyltoluol geht bei 110-130°/3 mm. als farbloses Öl über.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von Poly-chloralkyl-aromaten, dadurch gekennzeichnet, dass man in solche fettaromatische Kohlenwasserstoffe die eine Methylgruppe weniger aufweisen als die herzustellenden Poly-chloralkyl-Verbindungen, in an sich bekannter Weise eine Chlormethylgruppe einführt und hierauf in den erhaltenen Kondensationsprodukten die Seitenketten chloriert.