

HERMANN KÄMMERER UND KARL HABERER¹⁾

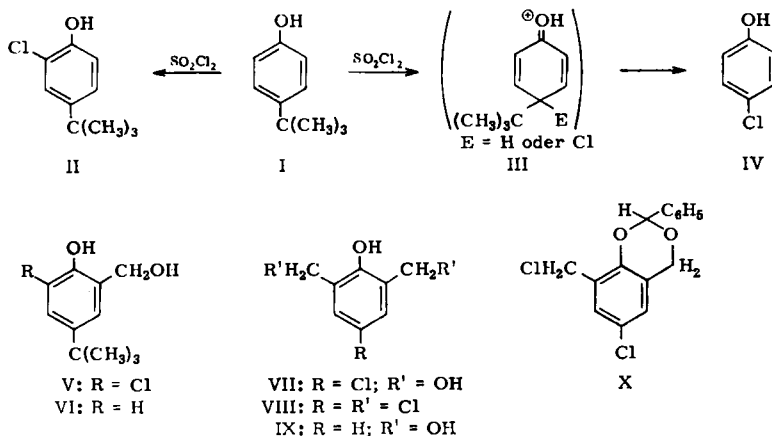
Die Verdrängung der tert.-Butylgruppe mit Sulfurylchlorid in 4-tert.-Butyl-phenol

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Saarbrücken und dem
Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

(Eingegangen am 13. April 1963)

Selbst bei Temperaturen unter 100° kann Sulfurylchlorid aus 4-tert.-Butyl-phenol bis zu 15% die Alkylgruppe verdrängen. Das hierbei entstandene 4-Chlor-phenol wurde präparativ und das entweichende Isobuten gaschromatographisch nachgewiesen. Mittels der Brechungsindices wurde das Verhältnis von 3-Chlor-4-hydroxy-1-tert.-butyl-benzol (II) zu 4-Chlor-phenol (IV) bestimmt.

Wir benötigten zur Herstellung der Verbindung V (s. Reaktionsschema) 3-Chlor-4-hydroxy-1-tert.-butyl-benzol (II). In Anlehnung an übliche Herstellungsvorschriften²⁾ versuchten wir, II aus 4-tert.-Butyl-phenol (I) mit Sulfurylchlorid bei 30°, in manchen Ansätzen auch bei 80°, mit und ohne Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel zu erhalten. Beim Destillieren des Rohproduktes ging die Hauptfraktion bei erneutem Fraktionieren innerhalb eines Grades (109–110°) bei 10 Torr über; sie bestand hauptsächlich aus dem erwarteten Chlorphenol II, dem aber bis zu 15% 4-Chlor-phenol (IV) beigemischt waren. Da wir von hoch gereinigtem 4-tert.-Butyl-phenol und Sulfurylchlorid ausgegangen waren, wurde bei der Chlorierung die 4-tert.-Butylgruppe verdrängt. Das hierbei frei werdende Isobuten wurde gaschromatographisch nachgewiesen.



¹⁾ Teil der geplanten Dissertat. K. HABERER, Univ. Saarbrücken.

²⁾ Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl); 4. Aufl., Bd. V/3, S. 873, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1962.

Es handelt sich hier vermutlich um eine elektrophile Substitution in der *p*-Stellung zum Phenolhydroxyl. Das 4-Chlor-phenol kann auf zweifache Weise entstanden sein. Nach der ersten substituiert ein Proton die tert.-Butylgruppe, und das so entstandene Phenol setzt sich mit Sulfurylchlorid in bekannter Reaktion um. Nach der zweiten bildet Sulfurylchlorid oder Chlor als aktives Agens zunächst eine Zwischenstufe III, die entweder durch Abgabe eines tert.-Butylcarbonium-Ions sich wieder aromatisiert oder unmittelbar eine E₂-Reaktion unter Freisetzen von Isobuten eingeht. Die zweite Entstehungsweise wird für weniger wahrscheinlich gehalten *).

In Übereinstimmung mit der ersten Entstehungsweise fanden K. v. AUWERS und O. ANSELMINO³⁾, daß in verschiedenen *p*-Kresolderivaten mit feuchtem Brom selbst bei Raumtemperatur die zur phenolischen Hydroxylgruppe *p*-ständige Methylgruppe verdrängt wird, dagegen nicht mit trockenem Brom im Bombenrohr und bei 100°. Aus 4-tert.-Butyl-phenol entsteht mit Brom in Gegenwart von AlCl₃ Pentabromphenol⁴⁾ und beim Erhitzen auf 280 bis 300° mit Phosphorpentoxyd⁵⁾ Phenol und Isobuten. Nach D. R. STEVENS⁶⁾ lassen sich ganz allgemein bei entsprechenden Kresolderivaten zur phenolischen Hydroxylgruppe *o*- und *p*-ständige tert.-Butylgruppen bei 200° mit katalytischen Mengen (1–2%) von 95-proz. Schwefelsäure, Benzol- und Phenolsulfonsäure sowie Schwefelsäureester wie Diäthyl- und Di-sek.-butylsulfat quantitativ als Isobuten abspalten.

Da bei der Reaktion mit Sulfurylchlorid Chlor als aktives Agens in Frage kam, wurde in eine Lösung von 4-tert.-Butyl-phenol in CCl₄ so lange Chlorgas eingeleitet, bis das Phenol etwa ebensoviel Chlor aufgenommen hatte wie bei der Reaktion mit Sulfurylchlorid. Mit SO₂Cl₂ blieben 9% 4-tert.-Butyl-phenol nicht umgesetzt, mit Cl₂ dagegen 45%. Der Rest war nach Geruch und physikalischen Daten (Sdp., *d*₄²⁰ und *n*_D²⁰ der Fraktionen) ein Gemisch von 4-Chlor-phenol und weiteren Halogenphenolen.

Die Sicherung der Konstitution der Produkte bei der Reaktion mit Sulfurylchlorid erfolgte durch Reaktion der Chlorphenole mit Formaldehyd in stark alkalischem Medium.

Dabei entsteht das gut kristallisierende 5-Chlor-2-hydroxy-1.3-bis-hydroxymethylbenzol (VII) neben dem ölig anfallenden, nur langsam kristallisierenden 5-Chlor-4-hydroxy-3-hydroxymethyl-1-tert.-butylbenzol (V). VII war identisch mit einem Produkt aus 4-Chlor-phenol und Formaldehyd⁷⁾ und ließ sich einerseits in bekannter Reaktion hydrierend enthalogenieren zum 2-Hydroxy-1.3-bis-hydroxymethylbenzol (IX)⁸⁾ und andererseits mit Salzsäure umsetzen zur Bis-chlormethyl-Verbindung VIII, die ihrerseits mit Benzaldehyd zum Benz-1.3-dioxan X umgewandelt⁹⁾ wurde. V gab

*) Nach einer persönlichen Mitteilung von Herrn Dr. G. A. OLAH, Ontario (Kanada), verdrängt beim Nitrieren von *p*-Cymol das Nitronium-Ion (NO₂⁺) die Isopropylgruppe, aber im 4-tert.-Butyl-toluol nicht die tert.-Butylgruppe. Diese Gruppe wird jedoch mit H⁺ abgespalten, was bei der Reaktion mit dem Proton durch eine wegfallende sterische Hinderung erklärt werden kann.

3) Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 3587 [1899].

4) F. BODROUX, Bull. Soc. chim. France [3] **19**, 756 [1898], zit. nach K. v. AUWERS³⁾.

5) A. STUDER, Liebigs Ann. Chem. **211**, 234 [1882].

6) Ind. Engng. Chem. **35**, 655 [1943].

7) IG-FARBENINDUSTRIE AG. (Erf.: M. WEILER und K. BERRES), Dtsch. Reichs-Pat. 510 447 (1929); C. **1931** I, 2115.

8) H. KÄMMERER und M. GROSSMANN, Chem. Ber. **86**, 1492 [1953].

9) E. ZIEGLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 734 [1944].

nach der hydrierenden Enthalogenisierung⁸⁾ das bekannte 4-Hydroxy-3-hydroxymethyl-1-tert.-butyl-benzol (VI), das mit dem aus I¹⁰⁾ hergestellten Produkt identisch war.

Wir danken den Herren Prof. Dr. B. EISTERT und Prof. Dr. W. KERN für die wohlwollende Förderung der Versuche. Der Firma CHEMISCHE WERKE ALBERT, Wiesbaden-Biebrich, sind wir für Überlassung von 4-tert.-Butyl-phenol zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Herstellung und Reinigung von 3-Chlor-4-hydroxy-1-tert.-butyl-benzol (II): Zu 1800 g (12 Mole) 4-Hydroxy-1-tert.-butyl-benzol (I) in trockenem Tetrachlorkohlenstoff werden unter Rückfluß langsam 1800 g (13.3 Mole) frisch dest. Sulfurylchlorid getropft. Wenn kein Gas mehr entweicht, wäscht man mit Hydrogencarbonatlösung und Wasser säurefrei, trocknet das Produkt mit Calciumchlorid und destilliert i. Vak. (Tab.). Ausb. 815 g (4.40 Mol) = 37% mit einem Sdp.₈ 95–98°; die Ausb. kann nach Aufarbeiten der Fraktionen auf 80% gesteigert werden.

Beispiel für den Siedeverlauf bei 8 Torr eines aus verschiedenen herausgegriffenen Ansatzes:

Fraktion	Anteil %	Brechungs- index n_D^{40}	Dichte d_4^{40}	Anteil (%) an II	IV
1	6.9	1.5336	1.139	76	24
2	8.6	1.5331	1.131	83	17
3	41.5	1.5272	1.105	99.9	—
4	40.5	1.5226	1.081	94	6
5	2.5	1.5226	1.081	94	6

Zur weiteren Reinigung wurden Fraktionen mit gleichen n_D^{40} und d_4^{40} wie diejenigen der Fraktion 3 vereinigt und in einer automatisch arbeitenden Destillationsapparatur^{*)} wieder destilliert. Die Apparatur enthält eine 1 m lange, gegen Wärmeaustausch gut isolierte VIGREUX-Kolonnen mit einem Durchmesser von 18–20 mm. Kolben und Kolonnenmantel werden elektrisch geheizt. Die Mantelheizung wird an drei Zonen unabhängig voneinander (an den Extremzonen und in der Mitte) über Thermoelemente gesteuert. Die Abnahme des Destillats erfolgt mit einem automatisch arbeitenden Kolonnenkopf. Beim Versuch wurden 1900 g II bei einem (regulierbaren) Rücklaufverhältnis 1:100 (10 theor. Böden) und 11.8 Torr destilliert. Der Druck ist ebenfalls automatisch regelbar. Das derart erhaltene II besitzt n_D^{40} 1.5236 und d_4^{40} 1.085 (d_4^{20} 1.099).

C₁₀H₁₃ClO (184.7) Ber. C 65.04 H 8.00 Cl 19.20 Gef. C 64.90 H 7.96 Cl 18.80, 18.76

Auf gleiche Weise gereinigtes IV besitzt n_D^{40} 1.5584 und d_4^{40} 1.272 (d_4^{20} 1.306).

Das bei der Verdrängungsreaktion entweichende Isobuten zeigte eine positive Probe nach DENIGES¹¹⁾ und wurde gaschromatographisch identifiziert (Gaschromatograph von Griffin und George Ltd., Baujahr 1957, Säule aus Kieselgur mit Dinonylphthalat). Ein Probege-misch aus SO₂ und Isobuten (1:1, Vol.) zeigte Retentionszeiten, die gleich waren jenen, die

*) Wir danken Herrn Priv.-Doz. Dr. F. BECKER, Institut für Physikalische Chemie, Universität Saarbrücken, für das Überlassen der von ihm entwickelten Destillationsapparatur und seine Ratschläge bei den Destillationen.

¹⁰⁾ A. ZINKE, R. KRETZ, E. LEGGEWIE und K. HÖSSINGER, Mh. Chem. 83, 1213 [1952].

¹¹⁾ Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. II, S. 339, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1953.

20-ccm-Proben eines Gases über einem äquimolaren, bei 30° (Thermostat) gehaltenen Gemisch aus 4-tert.-Butyl-phenol und Sulfurylchlorid aufwiesen. Die nach 25, 50 und 90 Min. entnommenen Proben besaßen einen gleichmäßig abfallenden Anteil an Isobuten.

Da der zur Verfügung stehende Gaschromatograph nicht zur quantitativen Bestimmung der II/IV-Gemische eingerichtet war, erfolgte diese Bestimmung über die n_D^{40} und d_4^{40} mittels der Formel von LORENTZ-LORENZ. Der Anteil von IV schwankte bei den verschiedenen Ansätzen von 3–15%.

Aus den Fraktionen mit hohem n_D^{40} und d_4^{40} (Siedetabelle) konnte mit Formaldehyd stets ein Phenolalkohol (VII) vom Schmp. 157° und ein aus Benzin sehr langsam kristallisierendes Produkt (V) mit Schmp. 62° erhalten werden. Aus den Fraktionen mit niedrigerem n_D^{40} und d_4^{40} erhält man lediglich V.

5-Chlor-4-hydroxy-3-hydroxymethyl-1-tert.-butyl-benzol (V): 184 g (1.00 Mol) II (z. B. Frakt. 3 der Siedetabelle) und 44 g Natriumhydroxyd werden in wenig Wasser (100 ccm) gelöst und nach dem Abkühlen 100 ccm 40-proz. Formaldehyd-Lösung zugegeben. Nach 5-tägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur wird das ausgefallene Na-Salz abgesaugt, in 3 l Wasser, dem man 300 ccm Methanol zugegeben hat, unter Schütteln gelöst und die filtrierte Lösung langsam in gekühlte verd. Salzsäure eingetropft. Das aus Benzin umkristallisierte Rohprodukt schmilzt bei 62°. Ausb. 160 g (87%).

$C_{11}H_{15}ClO_2$ (214.7) Ber. C 61.57 H 7.05 Cl 16.53

Gef. C 61.55 H 7.06 Cl 16.55, 16.70, 16.15

*4-Hydroxy-3-hydroxymethyl-1-tert.-butyl-benzol (VI)*¹⁰⁾: 3 g feuchtes Raney-Nickel wurden in Methanol vorhydriert und anschließend 10 g V (0.047 Mol) und 2.8 g in Methanol gelöstes Ätzkali zugegeben und hydriert. Danach wurde vom Katalysator filtriert und die methanol. Lösung in verd. Salzsäure eingetropft. Nach Umkristallisieren aus Benzin schmolz das Produkt (8.0 g, 94%) bei 88°.

$C_{11}H_{16}O_2$ (180.3) Ber. C 73.29 H 8.94 Gef. C 73.50 H 8.95

Die Verbindung war identisch (Misch-Schmelzprobe, gleiche IR-Spektren und Elementaranalysen) mit einer nach A. ZINKE¹⁰⁾ hergestellten Probe.

*5-Chlor-2-hydroxy-1.3-bis-hydroxymethyl-benzol (VII)*⁷⁾: Die im Patent angegebene Vorschrift wurde etwas abgeändert, indem die alkalische Lösung der Komponenten nach 4–5-tägigem Stehenlassen in verd. Salzsäure eingetropft und der ausgefallene, abgesaugte Phenolalkohol nach dem Trocknen aus Benzin umkristallisiert wurde. Die Verbindung war identisch (Misch-Schmelzprobe, gleiche IR-Spektren und Elementaranalysen) mit dem aus authent. 4-Chlor-phenol erhaltenen Produkt. Schmp. 157° (Lit.¹²⁾; 154°).

$C_8H_9ClO_3$ (188.6) Ber. C 50.95 H 4.81 Cl 18.80

Gef. C 50.80 H 4.88 Cl 18.98, 18.90, 19.10

5-Chlor-2-hydroxy-1.3-bis-chlormethyl-benzol (VIII) und *6-Chlor-8-chlormethyl-2-phenylbenzo-1.3-dioxan (X)* wurden nach E. ZIEGLER⁹⁾ hergestellt. VIII: Schmp. 92–92.5° (Lit.⁹⁾: 92–93°). X: Schmp. 110–111° (Lit.⁹⁾: 114°). Misch-Schmelzproben mit authent. Produkten zeigten keine Depression, die IR-Spektren stimmten überein.

VIII: $C_8H_7Cl_3O$ (225.5) Ber. C 42.61 Gef. C 42.70

X: $C_{15}H_{12}Cl_2O_2$ (295.2) Ber. C 61.00 H 4.10 Cl 24.02 Gef. C 60.90 H 4.09 Cl 23.70

¹²⁾ F. HANUS, J. prakt. Chem. 158, 245 [1941].