

# Zur Darstellung von Hydrochinon aus p-Dichlorbenzol

Von der

Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich

zur Erlangung  
der Würde eines Doktors der  
technischen Wissenschaften

genehmigte

## Promotionsarbeit

vorgelegt von

ALFRED FASCIATI

aus Stampa (Graubünden)

---

Referent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz-David

Korreferent: Herr Prof. Dr. L. Blangey

Leer - Vide - Empty

MEINEN LIEBEN ELTERN

Leer - Vide - Empty

An dieser Stelle sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

**Herrn Professor Dr. H. E. Fierz=David**

meinen herzlichen Dank auszusprechen für die wertvollen Anregungen und das wohlwollende Interesse, mit welchem er diese Arbeit förderte.

Leer - Vide - Empty

# Inhaltsverzeichnis

Einleitung . . . . .	9
Allgemeine Formulierung der untersuchten Verfahren . . . . .	10
I. Katalytische Hydrolyse von halogenierten Kohlenwasserstoffen	13
1. Phenol aus Chlorbenzol . . . . .	17, 33
2. Hydrochinon aus p-Chlorphenol . . . . .	19, 37
3. Hydrochinon aus p-Dichlorbenzol . . . . .	20, 38
Apparatur zur katalytischen Hydrolyse . . . . .	31
Die Katalysatoren . . . . .	32
II. Hydrochinon aus p-Dichlorbenzol mit Isolierung des p-Chlorphenols als Zwischenprodukt . . . . .	21
1. p-Chlorphenol aus p-Dichlorbenzol . . . . .	23, 40
2. Hydrochinon aus p-Chlorphenol . . . . .	23, 41
III. Hydrochinon aus p-Dichlorbenzol über die p-Dichlorbenzolsulfosäure als Zwischenprodukt . . . . .	24
1. Herstellung der p-Dichlorbenzolsulfosäure . . . . .	25, 44
2. Die Einwirkung von Alkalien auf die p-Dichlorbenzolsulfosäure . . . . .	25, 44
Tabellarische Zusammenstellung einiger Einzelreaktionen . . . . .	48
Zusammenfassung . . . . .	49
Literaturverzeichnis . . . . .	51

Leer - Vide - Empty



## A. Einleitung

Die vorliegende Arbeit ist ein Beitrag zur Herstellung des Hydrochinons. Dieses heute technisch sehr wichtige Produkt ist im Jahre 1793 von Caventou und Pelletier<sup>1)</sup> durch Destillation von Chinasäure entdeckt und später von F. Wöhler<sup>2)</sup> genauer untersucht worden. In der Natur kommt es als Glucosid gebunden als Bestandteil des Arbutins im Zuckerbusch und in Bärentraubenarten vor<sup>3)</sup>.

Seine synthetische Herstellung ist auf verschiedene Arten möglich. Hydrochinon entsteht beispielsweise durch elektrolytische Oxydation von Benzol<sup>4)</sup>, durch Oxydation von Phenol<sup>5)</sup>, oder aus p-Aminophenol<sup>6)</sup> durch Verkochen seiner Diazoniumsalzlösung mit Säure in Gegenwart von Kupfersulfat. Neben diesen hier erwähnten Laboratoriumsmethoden sind noch eine Reihe von technischen Verfahren bekannt, von denen das von R. Nietzki<sup>7)</sup> wohl heute noch das rationellste und meistangewandte ist. Dieses Verfahren hat seit seiner Entdeckung im Jahre 1877, abgesehen von Verfeinerungen in den Arbeitsmethoden, keine prinzipielle Änderung erfahren. Es besteht im Wesentlichen darin, dass Anilin in schwefelsaurer Lösung mit Bichromat zum Chinon oxydiert und anschliessend das gebildete Chinon mit Schwefeldioxyd zum Hydrochinon reduziert wird. Ein erwähnenswerter Verbesserungsvorschlag ist die Verwendung von Mangandioxyd<sup>8)</sup> oder Salpetersäure<sup>9)</sup> an Stelle der relativ teuren Bichromate. Zur Reduktion des Chinons zum Hydrochinon wird neuerdings ein Verfahren<sup>10)</sup> empfohlen, nach welchem das Chinon mit Wasserdampf in eine wässrige Suspension von Eisenstaub geblasen wird und so zum Hydrochinon reduziert werden kann.

Das alte Verfahren von Nietzki ist an sich durchaus befriedigend; doch sucht die Technik, besonders in Kriegszeiten nach billigeren Methoden, in erster Linie im Hinblick auf Ausgangsprodukte und Hilfsstoffe.

Als Ausgangsprodukt für die folgenden Hydrochinondarstel-

lungsverfahren wird an Stelle des überall verwendbaren Anilins, resp. Benzols, das billige p-Dichlorbenzol herangezogen. Das p-Dichlorbenzol entsteht als unerwünschtes Nebenprodukt, neben seinem ortho Isomeren bei der Herstellung von Chlorbenzol aus Benzol<sup>11)</sup>. Es findet Verwendung bei der Herstellung einer Reihe von Farbstoffzwischenprodukten<sup>12)</sup> und als Schädlingsbekämpfungsmittel<sup>13)</sup> Die U. S. A. haben beispielsweise im Jahre 1925 5000 Tonnen allein zur Bekämpfung des Pfirsichbohrers verwendet<sup>14)</sup>. Das letztgenannte Anwendungsgebiet hat in der neueren Zeit weit an Bedeutung verloren, da die Chemische Industrie heute in der Lage ist, Schädlingsbekämpfungsmittel zu produzieren, die in der Wirkung spezifischer und in der Anwendung viel praktischer sind.

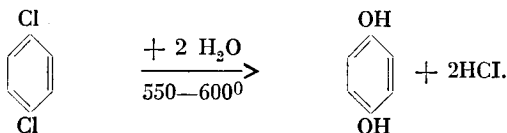
Es ist leicht verständlich, dass aus den vorangehend genannten Gründen das Bestreben besteht, einerseits durch Verbesserung der Herstellungsverfahren von Chlorbenzol<sup>15)</sup> möglichst wenig Dichlorbenzole zu erhalten und andererseits für das vorhandene p-Dichlorbenzol möglichst rationelle Verwendungsmöglichkeiten zu finden.

Die vorliegende Arbeit befasst sich speziell mit den drei, fast nur in der Patentliteratur bekannten Verfahren zur Herstellung von Hydrochinon aus p-Dichlorbenzol. Diese sind in der Zeit von 1908 bis 1932 ausgearbeitet worden und können kurz wie folgt formuliert werden.

## I. Verfahren

### Die katalytische Darstellung von Hydrochinon aus p-Dichlorbenzol nach S. J. Lloyd und A. M. Kennedy<sup>16)</sup>.

p-Dichlorbenzol und Wasser werden in Dampfform über einen auf 550—600° erhitzten, porösen Katalysator geleitet. Das p-Dichlorbenzol wird dabei nach folgendem Schema in Hydrochinon übergeführt.

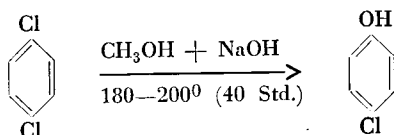


## II. Verfahren

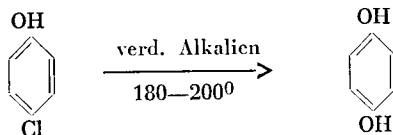
### Die Darstellung von Hydrochinon aus p-Dichlorbenzol über p-Chlorphenol als Zwischenprodukt.

Nach Chem. Werke Iehendorf<sup>17)</sup> und C. F. Boehringer.

p-Dichlorbenzol wird mit alkoholischer Lauge unter Druck bei 180—200° innert 40 Stunden in p-Chlorphenol umgesetzt.



Das entstandene p-Chlorphenol wird anschliessend mit wässrigen Alkalien unter Druck bei 180—200° innert 12—14 Stunden in Hydrochinon übergeführt.

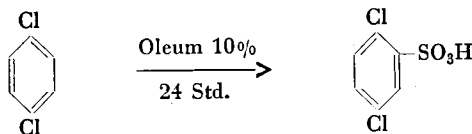


## III. Verfahren

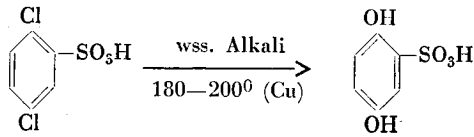
### Die Darstellung von Hydrochinon aus p-Dichlorbenzol über die p-Dichlorbenzolsulfosäure als Zwischenprodukt

Nach Eastman Kodak<sup>18)</sup>, Verein Aussig C. F. Boehringer.

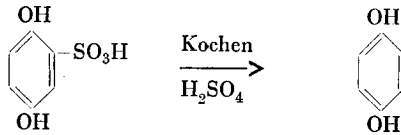
Das p-Dichlorbenzol wird mit 10%igem Oleum bei Zimmertemperatur innert 24 Stunden sulfuriert.



Die p-Dichlorbenzolsulfosäure wird mit wässrigem Alkali in Gegenwart von Kupfer während 25 Stunden auf 180—200° erhitzt und geht dabei in die Hydrochinonsulfosäure über.



Diese kann durch Kochen mit Schwefelsäure in Hydrochinon übergeführt werden.



### Die Verwendung des Hydrochinons

Sein wichtigstes Verwendungsgebiet ist die Photographie, wo es zusammen mit Natriumsulfit und Kaliumcarbonat, ferner in Kombination mit Aminophenolen oder deren N-methylierten Derivaten, eine Reihe von vorzüglichen photographischen Entwicklungssubstanzen liefert.

Ausserdem hat es nach Ullmann<sup>1)</sup> direkt oder als Derivat noch zahlreiche andere Verwendungsmöglichkeiten, deren Bedeutung jedoch stark von seinem Preis abhängt.

## B. Theoretischer Teil

### I. Das katalytische Verfahren

#### a. Einführung

Dusard und Bardy<sup>20)</sup> haben als Erste festgestellt, dass sich Chlorbenzol mit Natronlauge bei 300° in Phenol überführen lässt. K. H. Meyer und F. Bergius<sup>21)</sup> untersuchten die obigen Angaben genauer, indem sie die Wirkung von Natronlauge, Kalk, Soda und Wasser allein auf Chlorbenzol studierten. Zudem prüften sie den Einfluss von Kupfer und Kupfersalzen auf den Verlauf der Reaktion. Dabei konnten sie feststellen, dass bei der Anwendung von verdünnter Natronlauge in Gegenwart von Kupfer oder Kupfersalzen gute Phenolausbeuten erhalten werden können.

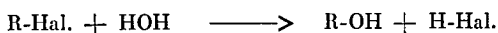
Die Weiterentwicklung dieses Problems veranlasste die Firma C. F. Boehringer<sup>22)</sup> und die amerikanische Dow Company, in einer Reihe von Patentschriften ein Verfahren zu schützen, nach welchem monohalogenierte Substitutionsprodukte von aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Erhitzen mit Alkali oder Erdalkalihydroxyden, in Gegenwart von Kupfer, unter Druck in die entsprechenden Phenole übergeführt werden können.

F. Raschig<sup>23)</sup> hat später eine Methode entwickelt, bei der vollständig auf die Verwendung von Alkalien und unbequemen Druckgefäßen verzichtet werden kann und zudem den Vorteil hat, kontinuierlich zu arbeiten. Er stellte fest, dass beim Ueberleiten von Chlorbenzol mit Wasserdampf über einen auf ca. 450° erhitzten Katalysator in 90%iger Ausbeute Phenol entsteht. Als Katalysatoren empfiehlt er Calciumphosphat und Aluminiumoxyd mit oder ohne Zusätzen von Kupfer oder Kupfersalzen. Gleichzeitig haben sich auch andere Autoren mit diesem Problem befasst und mit anderen Katalysatoren, wie Bimstein und Silicagel, analoge Resultate erhalten. Das Verfahren von Raschig ist später von Mathes und Prahl<sup>24)</sup> mit Erfolg technisch eingeführt worden.

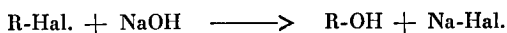
Interessanterweise beschränkte es sich nicht allein auf die Herstellung von Phenol aus Chlorbenzol, sondern es gelingt auf die gleiche Art p-Chlortoluol, Chlornaphthalin und p-Chlordiphenyl in die entsprechenden Oxyderivate überzuführen. Im Gegensatz zum folgenden Verfahren bleibt es jedoch ausschliesslich auf die monohalogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffe beschränkt.

Eine direkt universelle Anwendbarkeit dieses Prinzips wird in der Patentschrift von J. S. Lloyd und A. M. Kennedy<sup>16)</sup> beschrieben. Leider enthält sie nur ungenaue Angaben über die Reaktionsbedingungen und gibt überhaupt keine Ausbeuten an. Nach den genannten Autoren können praktisch alle verdampfenden aliphatischen und aromatischen, mono- oder polyhalogenierten Kohlenwasserstoffe, ganz oder partiell, in ihre Oxy- oder Halogenoxyderivate übergeführt werden.

Die hier in Frage stehende Reaktion ist eine Hydrolyse. Die halogenierten Kohlenwasserstoffe werden mit Wasserdampf bei höheren Temperaturen, unter Bildung von Salzsäure, in ihre entsprechenden Oxyderivate übergeführt.

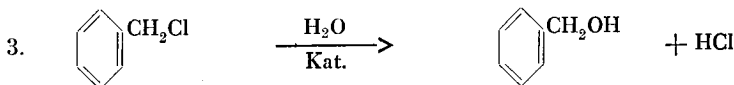
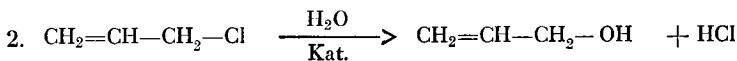
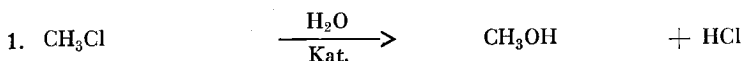


Dieser Reaktionsverlauf kann ohne weiteres als ein Sonderfall der ebenfalls als Hydrolyse definierten Alkalischmelze aufgefasst werden.



Die hydrolysierende Wirkung des Alkalis wird dabei durch höhere Temperatur und die Anwesenheit eines porösen anorganischen Kontaktstoffes ersetzt.

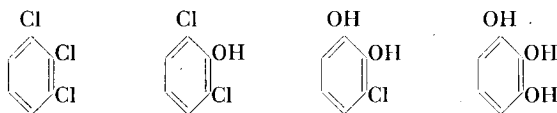
Die von Lloyd und Kennedy angegebenen, weitgehenden Verwendungsmöglichkeiten dieses Prinzips, lassen sich am besten durch einige Beispiele formulieren.





werden Methylchlorid und Wasser am besten in stöchiometrischen Mengen über die Kontaksubstanz geleitet. Bei der Herstellung von Hydrochinon aus p-Dichlorbenzol dagegen werden pro Mol 4—6 Mol Wasser empfohlen, was einem 2—3 fachen Ueberschuss entspricht.

Die Umsetzung des Halogenkohlenwasserstoffes mit Wasserdampf ist nach Lloyd und Kennedy bei einem einzigen Arbeitsgang keine Quantitative. Es entstehen immer Gemische von unveränderten und hydrolysierten Produkten, neben verdünnter Salzsäure. Bei der Umsetzung von monohalogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffen gestaltet sich die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte einfach. Die Phenole lassen sich leicht mit Natronlauge aus dem Gemisch entfernen, während das unveränderte Ausgangsprodukt wieder in den Prozess eingeführt werden kann. Wesentlich komplizierter gestaltet sich die Verarbeitung von di- oder trihalogenierten Kohlenwasserstoffen. Aus dem in der Patentschrift angeführten vicinalen Trichlorbenzol entsteht beispielsweise ein Gemisch, das folgende Produkte enthält:



Das unveränderte Trichlorbenzol und die nicht fertig hydrolysierten Chlorphenole müssen in diesem Falle isoliert und von neuem umgesetzt werden. Es ist aber kaum anzunehmen, dass alle unter den gleichen Bedingungen in Pyrogallol übergehen, da jeder halogenierte Kohlenwasserstoff eine ihm eigene optimale Reaktionstemperatur hat.

Die Autoren schreiben ferner im Zusammenhang mit der Herstellung von Hydrochinon aus p-Dichlorbenzol folgendes:

Ein Gemisch von 147 Teilen (1 Mol) p-Dichlorbenzol und 72—100 Teilen (4—6 Mol) Wasser werden in Dampfform über einen über 550° erhitzten Katalysator geleitet. Das aus dem Reaktionsofen austretende Gemisch von Hydrochinon, p-Chlorphenol, p-Dichlorbenzol, Salzsäure und Wasser wird zur Abscheidung des ersteren auf 200—204° vorgekühlt. Anschliessend wird es zur Gewinnung des unveränderten p-Dichlorbenzols auf 110—125° ge-



bracht. Leider geben die Verfasser nicht an, was mit dem gebildeten p-Chlorphenol gemacht wird.

Die angegebene Abscheidungsmethode für das Hydrochinon ist nicht ohne weiteres verständlich, da dieses schon unter seinem Schmelzpunkt merklich sublimiert<sup>25)</sup>. Es ist daher fraglich, ob es sich auf diese Art aus einem heissen Dampfgemisch isolieren lässt.

## b. Versuchsreihen

### 1. Die katalytische Herstellung von Phenol aus Chlorbenzol

Da Lloyd und Kennedy auf die Angaben von Ausbeuten und auf die Beschreibung der von ihnen angewandten Apparatur vollständig verzichteten, mussten vorerst eine Reihe von orientierenden Versuchen durchgeführt werden. Raschig gibt für die Herstellung von Phenol aus Chlorbenzol Ausbeuten an, sodass die Möglichkeit bestand, die erhaltenen Resultate mit seinen Angaben zu vergleichen.

Die dabei erhaltenen, im experimentellen Teil beschriebenen Ergebnisse decken sich weitgehend mit den Literaturangaben. Hingegen konnte festgestellt werden, dass die Reaktionstemperatur zwischen 450 und 500° liegt und nicht wie Lloyd und Kennedy berichten über 550°.

Bei guten, d. h. grossoberflächlichen Katalysatoren wie Silicagel ist sie sogar um etwa 30° tiefer, als bei unwirksameren wie Calciumphosphat oder Bimstein.

Die Menge des umgesetzten Chlorbenzols steigt mit der Temperatur, der Kontaktzeit und der Verminderung des Wasserdampfüberschusses. Die Erfahrung zeigt jedoch, dass die höchsten Phenolausbeuten dann erhalten werden, wenn die pro Arbeitsgang umgesetzte Menge Chlorbenzol 15% nicht übersteigt. Wird der jeweilige Chlorbenzolumsatz nach einer oder mehrerer der oben genannten Möglichkeiten erhöht, so wird die Phenolausbeute wesentlich verschlechtert. Zudem wird der Katalysator geschwärzt und das Reaktionsprodukt enthält harzige Anteile. Die Ursache dieses Verhaltens ist mit der Empfindlichkeit des Phenols gegen hohe Temperaturen zu erklären. Dieses muss die heisse Kon-

taktzone relativ rasch und in Verdünnung mit unverändertem Chlorbenzol und Wasserdampf durchströmen. Eine grössere Wasserdampfmenge, die als Verdünnungsmittel denkbar wäre, verringert aber den Chlorbenzolumsatz sehr stark. Dreyfus<sup>26)</sup> empfiehlt aus diesem Grund das gleichzeitige Durchleiten von Luft, Stickstoff oder Kohlensäure.

Aus den gemachten Versuchen geht hervor, dass beim Durchleiten von 50 g Chlorbenzol und 50 g Wasser (ca. 1:6 Mol) über Silicagel bei 480°, innert 30 Minuten, mit einem Chlorbenzolumsatz von 12%, über 80% Phenol gebildet werden.

Raschig gibt in seiner Patentschrift unter analogen Bedingungen, jedoch mit grösseren Mengen, eine Phenolausbeute von 90% an.

Es konnte festgestellt werden, dass Kupferzusätze die Wirksamkeit von mittelmässigen Katalysatoren nicht verändern. Dagegen wurde die vorzügliche katalytische Wirkung des Silicagels dadurch deutlich verschlechtert.

Der Zusatz von Kupfer, seinen Salzen, Cobalt, Gold oder Platin wird von Raschig als Verbesserung empfohlen. Lloyd und Kennedy hingegen sehen vollständig davon ab. Sie betonen jedoch mehrmals, dass der Katalysator „a porous dioxide of the silicon family“ sein muss.

Aus den gemachten Erfahrungen ist die Vermutung naheliegend, dass Kupferzusätze als günstig empfohlen werden, weil sie es bei der Hydrolyse von monohalogenierten Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Alkalien auch sind.

In einer neueren Patentschrift<sup>27)</sup> wird die Verwendung von eisenfreier Bleichererde als Katalysator angegeben. Interessanterweise kann die Wirksamkeit derselben mit Kupferzusätzen nicht verbessert werden. Damit bestätigt sich die Behauptung von Lloyd und Kennedy, welche ausschliesslich die Verwendung von grossoberflächigen, reinen Kontaktsubstanzen empfehlen.

Uebereinstimmend mit Raschig konnten im unveränderten, aus der Reaktion tretenden Chlorbenzol, Spuren von Diphenyläther nachgewiesen werden. Auf eine eingehende Untersuchung der Nebenprodukte wurde verzichtet, da die Versuche wie Eingangs erwähnt, nur einen allgemein orientierenden Zweck hatten.

## 2. Katalytische Herstellung von Hydrochinon aus p-Chlorphenol

Die Herstellung von Hydrochinon aus p-Dichlorphenol verläuft nach Lloyd und Kennedy über das p-Chlorphenol. Daher wurde vorerst versucht, dasselbe mit Wasserdampf in Hydrochinon überzuführen. Dabei wurden die bei den vorangehenden Versuchen brauchbarsten Katalysatoren verwendet.

Die im experimentellen Teil beschriebenen Versuche zeigen, dass p-Chlorphenol erst bei 480° mit Wasserdampf unter Salzsäureentwicklung zu reagieren beginnt. Der Umsatz ist aber so gering, dass Hydrochinon nicht nachgewiesen werden kann. Erst bei einer Reaktionstemperatur von 520—560° gelingt es, Spuren von Hydrochinon zu isolieren. Wird die Temperatur dagegen auf 560—580° erhöht, so werden bis zu 80% des p-Chlorphenols umgesetzt, ohne dass Hydrochinon nachgewiesen werden kann. In diesen Fällen wird der Katalysator geschwärzt und das Reaktionsgemisch enthält schwarze, klebrige Harze. Der wässrige Auszug desselben reagiert, von der gebildeten Salzsäure herrührend, stark sauer.

Aus dem ungünstigen Verhältnis zwischen umgesetztem p-Chlorphenol und erhaltenem Hydrochinon geht deutlich hervor, dass die Reaktion nicht im gewünschten Sinn verläuft. Das p-Chlorphenol geht unter diesen Bedingungen zum Teil in schmierige, undefinierbare Produkte über. Ob das dabei gebildete Hydrochinon ebenfalls teilweise zersetzt wird, lässt sich aus den Versuchsergebnissen nicht erkennen; trotzdem kann es mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden. Wöhler<sup>28)</sup> stellte fest, dass es in Dampfform in Chinon und Wasserstoff zerfällt, während das Chinon nach Scheid<sup>29)</sup> ebenfalls zersetzlich ist.

Bemerkenswert ist ferner die Beobachtung, dass das Reaktionsgemisch schon bei 400—450°, d. h. bevor Salzsäurebildung nachgewiesen werden kann, harzige Anteile enthält. Das unter diesen Bedingungen grosse Verharzungsvermögen des p-Chlorphenols macht die Hydrochinonherstellung fast unmöglich.

Bei der vorangehend besprochenen Herstellung von Phenol musste der Chlorbenzolumsatz wegen der Temperaturempfindlichkeit des Phenols auf unter 15% beschränkt werden. Im vorlie-

genden Falle ist eine analoge Kompromisslösung nicht möglich, da das Ausgangsprodukt und das Reaktionsprodukt bei höheren Temperaturen verändert werden.

Aus allen bei diesen Versuchen erhaltenen Reaktionsgemischen konnte das unveränderte p-Chlorphenol durch Destillation regeneriert werden. Aus den Destillationsrückständen gelang es in einigen Fällen geringe Mengen von Hydrochinon zu isolieren. Die Ausbeute war aber, auf umgesetztes p-Chlorphenol berechnet, in keinem Falle höher als 2,4%.

Diese Versuchsreihen sind als glatter Misserfolg zu bezeichnen. Es gelingt nicht, Hydrochinon aus p-Chlorphenol nach diesem Verfahren in brauchbarer Ausbeute herzustellen. Die vorliegende Reaktion ist nur eine Zwischenstufe der von Lloyd und Kennedy angegebenen Darstellungsmethode von Hydrochinon aus p-Dichlorbenzol. Es ist durchaus denkbar, dass sie in Anwesenheit von viel p-Dichlorbenzol als Verdünnungsmittel einen günstigeren Verlauf nehmen kann. Die Reaktionsbedingungen müssen auf jeden Fall so gewählt werden, dass phenolische Produkte immer in grosser Verdünnung mit dem aromatischen Halogenkohlenwasserstoff die heisse Kontaktzone durchströmen. Andernfalls lässt sich eine weitgehende Verharzung und Verkrackung derselben nicht vermeiden. Eine grössere Wasserdampfzugabe führt auch nicht zum Ziel. Damit wird lediglich die Menge des pro Arbeitsgang umgesetzten Halogenkohlenwasserstoffes verringert.

### 3. Katalytische Herstellung von Hydrochinon aus p-Dichlorbenzol.

Diese Versuche wurden unter Verwendung der Angaben von Lloyd und Kennedy ausgeführt.

In erster Linie musste die Temperatur ermittelt werden, bei der p-Dichlorbenzol mit Wasserdampf unter Bildung von Salzsäure reagiert. Uebereinstimmend mit den Autoren konnten bei 540° Spuren von Salzsäure nachgewiesen werden. Zudem gelang es, Spuren von p-Chlorphenol qualitativ festzustellen. Deutlich erkennbar wird die Reaktion aber erst bei Temperaturen über 550°.

Das p-Dichlorbenzol kann bei Umsetzungsversuchen im Temperaturbereich von 560—580° bis zu 90% wieder regeneriert werden.

Daneben werden harzige, schwarzbraune Anteile erhalten, in denen p-Chlorphenol immer, aber nur in Spuren nachgewiesen werden kann. In einigen Fällen gelang es, daraus noch einige Milligramm Hydrochinon zu isolieren.

Daraus geht hervor, dass aus p-Dichlorbenzol bei 560—580° p-Chlorphenol und Hydrochinon erhalten werden können. An dieser Stelle ist ein Vergleich mit der vorangehenden Versuchsreihe interessant. Dort konnte festgestellt werden, dass bei dieser Temperatur bis zu 80% des p-Chlorphenols zerstört werden, ohne dass Hydrochinon nachgewiesen werden kann. In diesem Falle hingegen kann jene Reaktion wegen der Verdünnung der phenolischen Produkte mit p-Dichlorbenzol in beschränkter Masse stattfinden. Die erhaltenen Hydrochinonmengen und die gebildeten Harze zeigen aber, dass die Umsetzung nur in sehr geringen Mengen den gewünschten Verlauf nimmt. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führt nur zu einem höheren p-Dichlorbenzolumsatz. Das Reaktionsprodukt enthält in solchen Fällen unverändertes Ausgangsprodukt, Salzsäure und Harze. Aus Letzteren lassen sich Spuren von p-Chlorphenol, aber kein Hydrochinon isolieren.

Die Erfahrung zeigt, dass es prinzipiell möglich ist, nach Lloyd und Kennedy Hydrochinon und p-Chlorphenol aus p-Dichlorbenzol herzustellen. Die erhaltenen Ausbeuten sind aber derart schlecht, dass kaum von einem Herstellungsverfahren die Rede sein kann.

## II. Verfahren

### Die Herstellung von Hydrochinon aus p-Dichlorbenzol mit Isolierung des p-Chlorphenols als Zwischenprodukt

#### a. Einführung

Gestützt auf die erstmals von Dusart und Bardy<sup>20)</sup> gemachten Beobachtungen, sind zahlreiche Verfahren entwickelt worden, um monohalogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe mit Alkalien in die entsprechenden Phenole überzuführen.

Wesentlich anders ist das Verhalten des gegen Alkalien sehr indifferenten p-Dichlorbenzols. Nach einer Patentschrift der Chem. Werke Ichenдорff<sup>17)</sup> gelingt es nicht, selbst nach 40stün-

digem Erhitzen mit 10 n Natronlauge auf 180—200° daraus ein alkalilösliches Produkt zu erhalten.

Bla u<sup>30)</sup> hat als erster gezeigt, dass es gelingt, Brombenzol auch in Gegenwart von Natriummethylat und Methylalkohol in Phenol überzuführen. Seine Versuche sind an sich wertlos, da er Gemische von Phenol und Phenolaethern erhielt. Trotzdem veranlassten sie die Chem. Werke Ichendorf, das Verfahren eingehender zu studieren.

Diese Untersuchungen führten zur Patentierung eines Verfahrens, nach welchem sich Mono- und Dihalogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von alkoholischer Natronlauge bei höheren Temperaturen glatt zu den entsprechenden Phenolen, bzw. Chlorphenolen umsetzen lassen. Unter diesen Bedingungen reagieren Dichlorbenzole auch dann wenn die Haftfestigkeit der Halogene nicht schon von vornherein durch die Anwesenheit negativer Substituenten gelockert ist. Diese Reaktion wird durch die Anwesenheit von wenig Wasser nicht gestört, bleibt aber bei der Verwendung von wässrigen Alkalien vollständig aus. Damit ist eine Möglichkeit vorhanden, um das indifferente p-Dichlorbenzol direkt in das mit wässrigen Alkalien reagierende p-Chlorphenol überzuführen.

Die Literatur enthält zahlreiche Beschreibungen über das Verhalten des p-Chlorphenols gegen Alkalien. Bei der Behandlung von p-Chlorphenolsulfosäure, p-Chlorbenzolsulfosäure und der p-Benzoldisulfosäure mit Alkalien werden die gleichen Reaktionsprodukte erhalten. Alle genannten Verbindungen geben mit Alkalien prinzipiell das entsprechende Dioxybenzol. Die Sulfogruppen und die Halogene werden dabei durch Hydroxyl ersetzt.

Zahlreiche Forscher konnten aber aus den genannten p-Verbindungen das m-Dioxybenzol erhalten. Diese Unregelmässigkeit ist von ihnen als nicht näher erklärbares Umlagerung bezeichnet worden<sup>31)</sup>.

Fierz und Stamm<sup>32)</sup> untersuchten diese Umlagerung eingehender und stellten fest, dass Resorcin dabei nicht in guter Ausbeute entsteht. Es handelt sich dabei lediglich um eine stark von den Reaktionsbedingungen abhängige Bildung verschiedener Produkte. Zu diesen gehört das Resorcin neben Phenol, Dioxydiphenyl, Ameisensäure, Kohlensäure und Harzen. Sie fanden, dass sich

aus dem hier in Frage stehenden p-Chlorphenol nur bei der Einwirkung hochkonzentrierter Alkalien Spuren von Resorcin bilden. Tijmstra<sup>33)</sup> und andere erkannten schon früh, dass bei der Einwirkung von verdünnten Alkalien, Erdalkalihydroxyden oder Alkalicarbonaten, Hydrochinon in ziemlich guter Ausbeute entsteht.

## b. Die Versuchsreihen

### 1. p-Chlorphenol aus p-Dichlorbenzol

Diese Versuche wurden in Anlehnung an die in der Patentliteratur enthaltenen Vorschriften ausgeführt. Uebereinstimmend damit konnte festgestellt werden, dass p-Chlorphenol in guter Ausbeute durch die Behandlung von p-Dichlorbenzol mit alkoholischer Lauge hergestellt werden kann. Die Verwendung von technischem oder trockenem Methylalkohol bewirkte praktisch keine Aenderung der Versuchsergebnisse. Die in der Literatur angegebene Reaktionszeit von ca. 40 Stunden erwies sich als zweckmässig. Eine kürzere Reaktionszeit hatte auf umgesetztes p-Dichlorbenzol berechnet eine günstigere p-Dichlorphenolausbeute zur Folge, aber der p-Dichlorbenzolumsatz war zu gering. Bei keinem Versuch gelang es, die in der Literatur angegebene Ausbeute von 90% zu erreichen. Die erhaltenen p-Chlorphenolausbeuten lagen, auf umgesetztes p-Dichlorbenzol berechnet, etwa 10—15% tiefer. Alle Reaktionsgemische waren dunkel gefärbt und enthielten schwarze, klebrige Anteile, aus denen kein identifizierbares Produkt isoliert werden konnte.

### 2. Hydrochinon aus p-Chlorphenol

Das p-Chlorphenol ist nach den im experimentellen Teil dieser Arbeit genauer beschriebenen Methoden mit verschiedenen milden Alkalien, in Gegenwart von Kupfer behandelt worden. Dabei konnten durch Anwendung von Natriumcarbonat die besten Resultate erhalten werden. Bei einem mit verdünnter Kalilauge ausgeführten Versuch gelang es, im Reaktionsgemisch Spuren von Ameisensäure nachzuweisen. Hingegen konnte in keinem Falle Resorcin gefunden werden. Dies bestätigt die Behauptung von Fierz-Stamm, dass es erst unter der Einwirkung von konzentrierten Alkalien bei Temperaturen um 300<sup>o</sup> entsteht.

Die Hydrochinonausbeuten waren auch in diesem Falle um etwa 10-15% tiefer als die in der Patentliteratur mit 74% angegebenen.

Das erhaltene Hydrochinon war in allen Fällen mit Spuren von p-Chlorphenol verunreinigt. Der äusserst widerwärtige Geruch des p-Chlorphenols lässt sich nicht einmal durch Sublimieren ganz aus dem Hydrochinon entfernen.

### III. Verfahren

#### Die Darstellung von Hydrochinon aus p-Dichlorbenzol über die p-Dichlorbenzolsulfosäure als Zwischenprodukt

##### a. Einführung

Die Patentliteratur kennt für die Darstellung von Hydrochinon aus der p-Dichlorbenzolsulfosäure drei Verfahren, die sich nicht im Reaktionsprinzip, aber in ihrer Ausführungsmethode unterscheiden.

Nach C. F. Boehringer<sup>18)</sup> wird das Natriumsalz der p-Dichlorbenzolsulfosäure mit wässrigen Alkalien, oder Erdalkalihydroxyden in Gegenwart von Kupfer, unter Druck auf 180—200° erhitzt. Dabei entsteht je nach den Bedingungen mehr oder weniger Hydrochinonsulfosäure, neben 1, 4, 5-Chlorphenolsulfosäure. Das Reaktionsgemisch wird angesäuert und anschliessend zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstand wird die Hydrochinonsulfosäure mit Alkohol extrahiert. Diese kann anschliessend durch Kochen mit Schwefelsäure in Hydrochinon übergeführt werden.

Nach A ussig<sup>18)</sup> wird das Natriumsalz der p-Dichlorbenzolsulfosäure mit einem Ueberschuss an Aetznatron und soviel Wasser als zum Schmelzen notwendig ist, bei 180—200° geschmolzen, wobei die Hydrochinonsulfosäure ohne störende Nebenreaktionen entsteht. Diese wird nach dem oben genannten Prinzip auf Hydrochinon verarbeitet. Eastman Kodak<sup>18)</sup> behandelt wie Boehringer das Natriumsalz der p-Dichlorbenzolsulfosäure mit wässrigen Alkalien unter Druck. Hierauf wird das Reaktionsprodukt mit Salzsäure schwach gesäuert, kurz gekocht und mit Aether extrahiert. Dabei kann ohne Isolierung und Säurebehandlung der Hydrochinonsulfosäure direkt Hydrochinon erhalten werden.

Das p-Dichlorbenzol muss in diesen Fällen zuerst sulfuriert wer-



den. Der Grund für diese scheinbare Komplizierung des Verfahrens liegt in einer erstmals von Richter<sup>34)</sup> gemachten Beobachtung. Er hat gefunden, dass sich an einem aromatischen Kern sitzende Halogenatome durch die Einführung sogenannter negativer Substituenten lockern lassen. Zu diesen negativen Substituenten gehören Nitro-, Sulfo- und Carboxylgruppen, neben einer Reihe von ungesättigten Resten wie CN, COCH<sub>3</sub> und COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Wie der vorangehende Abschnitt zeigt, lässt sich das erste Halogen des p-Dichlorbenzol nur durch die lange Einwirkung von alkoholischer Lauge durch ein Hydroxyl ersetzen. Steht hingegen neben diesem Halogen ein negativer Substituent, so kann der Ersatz schon durch die Einwirkung von Kalkmilch erreicht werden. Dieser Hilfssubstituent muss, um allen Anforderungen gerecht zu werden, nach dem erwünschten Ersatz der Halogene wieder leicht abspaltbar sein. Dieser doppelten Bedingung kann durch die Einführung einer Sulfogruppe Genüge geleistet werden. Nach einer prinzipiell von Freund<sup>35)</sup> erstmals gemachten Erfahrung, können Sulfogruppen durch Kochen der Sulfosäuren mit Schwefelsäure abgespalten werden. Diese Abspaltungsmethoden bestehen im Wesentlichen darin, dass die Sulfosäuren mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure oft unter Einblasen von Dampf erhitzt werden. Daneben sind noch eine Reihe von Spezialmethoden<sup>36)</sup> vorhanden, die von Fall zu Fall auf ihre Verwendbarkeit geprüft werden müssen. Die Ausbeute dieser Reaktion hängt stark von der Art der Sulfosäure und von den mit im Kern vorhandenen Substituenten ab.

## b. Versuchsreihen

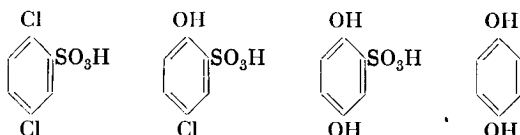
### 1. Die Herstellung der p-Dichlorbenzolsulfosäure

Nach Hollemann<sup>37)</sup> lässt sich das p-Dichlorbenzol unter 24-stündiger Einwirkung von 10%igem Oleum glatt in seine Monosulfosäure überführen. Diese kann durch Kalken als Ca-Salz oder durch direktes Aussalzen als Na-Salz leicht isoliert werden.

### 2. Die Einwirkung von Alkalien auf die p-Dichlorbenzolsulfosäure

Die Behandlung der p-Dichlorbenzolsulfosäure mit Alkalien in Gegenwart von Kupfer führt je nach Temperatur, Reaktionszeit,

Alkaliart und Konzentration zu verschiedenen Zusammenstellungen der Reaktionsprodukte. Im Verlauf der gemachten Versuche konnten folgende Produkte isoliert werden.



Neben Harzen und in einigen Fällen Spuren von SO<sub>2</sub> und Ameisensäure.

Nach einem Verfahren der B. A. S. F.<sup>38)</sup> kann die p-Dichlorbenzoesäure mit 50%iger Lauge inert 12 Stunden bei 170—200° glatt in die 1,4,5-Chlorphenolsulfosäure übergeführt werden. C. F. Boehringer<sup>39)</sup> erreicht dasselbe schon mit Kalkmilch, aber mit Kupferzusatz und einer Temperatur von 200—220°. Die 1,4,5-Chlorphenolsulfosäure kann durch Aussalzen aus den schwach angesäuerten Reaktionsgemischen isoliert werden. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus 50%iger Essigsäure kann ihr Natriumsalz in schneeweissen verfilzten Nadelchen analysenrein gewonnen werden.

Daraus geht deutlich hervor, dass durch die Anwesenheit der Sulfogruppe besonders das ihr benachbarte Halogen leicht substituierbar wird.

Bei längerer Einwirkung von wässrigen Alkalien unter Druck, oder bei der Verwendung von schmelzenden Alkalien, kann die Dichlorbenzol- oder 1,4,5-Chlorphenolsulfosäure in Gegenwart von Kupfer in die Hydrochinonsulfosäure übergeführt werden. Nach den gemachten Erfahrungen trifft es allerdings nicht zu, dass dies, wie die Patentschriften behaupten, ohne störende Nebenreaktionen geht. In der Praxis stellt die Hydrochinonsulfosäure, wie sie aus der Alkalischemelze gewonnen wird, immer eine schwarzbraune Schmiere dar. Ihr fast farbloses Natriumsalz lässt sich daraus erst durch einen, von vielen Misserfolgen begleiteten Reinigungsprozess isolieren. Eine Ausbeuteangabe ist wegen der grossen Reinigungsverluste illusorisch. Andererseits darf das unreine Produkt auch nicht als Mass für eine Ausbeutebestimmung dienen. Dieses enthält ausser undefinierbaren schwarzen Verun-

reinigungen in den meisten Fällen noch Spuren von 1,4,5-Chlorphenolsulfosäure.

Die genannte Reinigung der Hydrochinonsulfosäure führte trotz wiederholten Versuchen zu keinem vollständig analysereinen Produkt. Die Schwefelwerte lagen immer um ca. 0,5% zu tief.

Die Farbreaktionen stimmen aber mit denen, der von Seyda<sup>40)</sup> aus Hydrochinon hergestellten Sulfosäure überein. Zudem waren sie, was in diesem Falle massgebend ist, von denen der 1,4,5-Chlorphenolsulfosäure einwandfrei zu unterscheiden.

Grundsätzlich kann das Verhalten der p-Dichlorbenzolsulfosäure gegen Alkalien, einerseits unter 220° und andererseits über dieser Temperatur, unterschieden werden. Dieser Unterschied tritt besonders deutlich hervor, wenn diese einer Alkalischmelze oder einem Backprozess unterworfen wird. Bei der Behandlung mit wässrigen Alkalien unter Druck ist die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches auch noch von der Zeit abhängig.

Wird beispielsweise das Natriumsalz der p-Dichlorbenzolsulfosäure mit einem Ueberschuss an Natriumhydroxyd in einem Vakuumbackapparat über 220° erhitzt, so tritt eine explosionsartige Reaktion ein. Das Gemisch wird dabei vollständig durch die Saugöffnung des Apparates herausgepresst und zertrümmert die Saugapparatur.

Beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd und soviel Wasser, als zum Rühren der Schmelze nötig ist, tritt bei der gleichen Temperatur eine heftige Reaktion ein. Die Anfangs gelbe Schmelze schäumt sehr stark auf und wird dabei vollständig schwarz.

Aus den so erhaltenen Reaktionsgemischen konnte keine 1,4,5-Chlorphenolsulfosäure isoliert werden. Dagegen enthielten sie neben Harzen Hydrochinonsulfosäure und Spuren von Hydrochinon. Um ein analoges Reaktionsprodukt durch die Einwirkung von wässrigen Alkalien unter Druck zu erhalten, ist eine Reaktionszeit von 25—30 Stunden und eine Temperatur von 230—260° notwendig.

Bei kürzeren Reaktionszeiten wird auch hier, wie in den folgenden Beispielen 1,4,5-Chlorphenolsulfosäure erhalten.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn die Schmelze, der Backprozess oder die Behandlung mit wässrigen Alkalien unter Druck bei Temperaturen um 180—200° ausgeführt werden. In

diesen Fällen werden Gemische von p-Dichlorbenzolsulfosäure, 1, 4, 5-Chlorphenolsulfosäure, Hydrochinonsulfosäure, neben Hydrochinon und harzigen Anteilen erhalten. Die Mengenverhältnisse sind von der Alkalikonzentration und der Reaktionszeit abhängig.

Interessant ist die Feststellung, welche einzig aus der Patentschrift von Kodak ersichtlich war. Demnach enthalten die Reaktionsgemische nach längerer Behandlung mit wässrigen Alkalien unter Druck schon Hydrochinon. Dieses kann nach dem Ansäuern und kurzem Kochen direkt mit Aether extrahiert werden. Seyda<sup>40)</sup> stellte in diesem Zusammenhang fest, dass sich die Hydrochinonsulfosäure beim Kochen mit Alkalien nicht verändert. Beim Schmelzen mit denselben hingegen spaltet sie zuerst die Sulfogruppe ab, und wird bei höheren Temperaturen zersetzt.

Die gemachten Versuche stimmen mit letzterer Behauptung überein, da bei allen Schmelzversuchen nur Spuren von Hydrochinon, neben viel Zersetzungsprodukten, erhalten werden konnten.

Bei der Einwirkung von wässrigen Alkalien unter Druck konnte aus der Hydrochinonsulfosäure in ziemlich guter Ausbeute Hydrochinon erhalten werden.

Demnach entsteht das Hydrochinon schon durch Einwirkung von verdünnten Alkalien unter Druck aus seiner Sulfosäure. Auf die von Aussig und Boehringer angegebene, komplizierte Isolierungs- und Spaltungsmethoden derselben kann daher mit Vorteil verzichtet werden.

Die Hauptschwierigkeit für die Gewinnung von reinem Hydrochinon in guter Ausbeute liegt in der Unbeständigkeit der Hydrochinonsulfosäure in unreinem Zustand. Wie schon Hesse<sup>41)</sup> berichtet, lässt sie sich auch durch die Sulfurierung von Hydrochinon nur mit Mühe und in schlechter Ausbeute rein herstellen, da sie stark zu Bildung von dunklen ölig bis harzigen Produkten neigt.

Ueberraschend ist ein Vergleich der Hydrochinonausbeuten bei Verwendung der Aufarbeitungsmethoden von Kodak und von Boehringer. Nach dem letztgenannten Verfahren war die Hydrochinonausbeute in allen Fällen wesentlich schlechter.

Bei allen unter den obigen Bedingungen ausgeführten Versuchen konnte noch 1, 4, 5-Chlorphenolsulfosäure isoliert werden. Diese lässt sich vor der Extraktion des Hydrochinons durch Sättigen des

schwach angesäuerten Reaktionsgemisches mit Kochsalz ausfällen. Ein Zusatz von etwa 10% Aether begünstigt ihre Abscheidung deutlich. Die so regenerierte 1,4,5-Chlorphenolsulfosäure kann allein, oder mit p-Dichlorbenzolsulfosäure unter den gleichen Bedingungen in Hydrochinon übergeführt werden.

Für den Verlauf der Reaktion ist es prinzipiell gleichgültig, ob p-Dichlorbenzol- oder 1,4,5-Chlorphenolsulfosäure verwendet werden, da die Umsetzung der Ersteren in die Zweite keine Schwierigkeiten bereitet.

Das erhaltene Hydrochinon war in allen Fällen etwas rotbraun gefärbt. Seine Reinigung gelingt, wenn auch mit Verlusten, am besten durch Sublimation. Durch Umkristallisieren aus Wasser lassen sich die farbigen Verunreinigungen nicht entfernen. Eine Vakuumdestillation wird wegen dem Sublimieren des Produktes erschwert.

Dieser Umstand wirkt auf dieses Verfahren nachteilig, da die Photographie als Hauptverbraucher dieses Produktes sehr hohe Anforderungen an seine Reinheit stellt.

# C. Experimenteller Teil

## I. Verfahren

### a. Die Apparatur zur katalytischen Hydrolyse

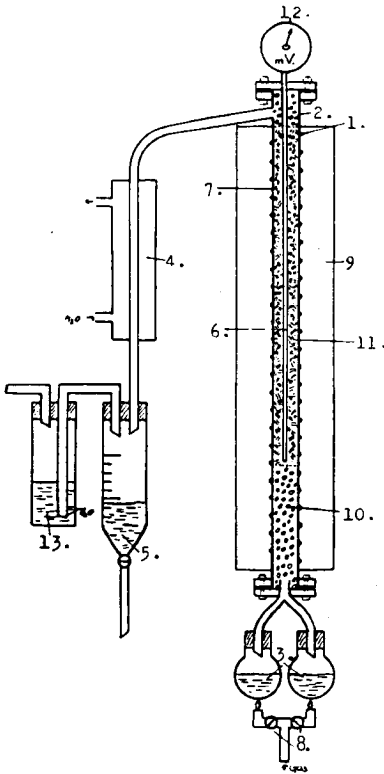
Da bei der Untersuchung katalytischer Reaktionen allgemein Serienversuche durchgeführt werden müssen, wurde eine möglichst einfache Apparatur entwickelt, die vor allem ein rasches Auswechseln der zu untersuchenden Katalysatoren gestattete und unempfindlich gegen rasches Aufheizen und Abkühlen war.

Die gebaute Apparatur bestand im wesentlichen aus einem, mit einer elektrischen Heizspirale (1) umwickelten, nahtlosen Stahlrohr (2) an dessen beiden Enden die nötigen Ansätze mit je 4 Schrauben befestigt werden konnten. Zur Abdichtung wurden passend zugeschnittene Asbestpackungen verwendet. Am unteren Ende konnten aus 2 Rundkölbchen (3) der Halogenkohlenwasserstoff und das Wasser getrennt in das Kontaktrohr destilliert werden. Am oberen Ende wurde das Reaktionsgemisch in einen Glaskühler (4) geleitet und nach der Kondensation in einem kalibrierten Scheidetrichter (5) aufgefangen. Die Temperaturmessung erfolgte durch ein Nickel-Nickelchrom Thermoelement (6), das in einem am oberen Deckel befestigten Porzellanröhrchen in der ganzen Ofenlänge verschiebbar war.

Da im Verlaufe der Reaktion Salzsäure entsteht, musste das Stahlrohr mit einem salzsäurefesten Ueberzug (7) versehen werden. Zu diesem Zweck wurde ein dünnes, trockenes Asbestpapier aufgerollt und in das Rohr gesteckt. Durch sein eigenes Entrollungsbestreben schmiegte es sich glatt an die Innenwand. Hierauf wurde es mit einer Wasserglaslösung benetzt. Das so vorbehandelte Asbestpapier konnte mit Salzsäuregas in eine glatte, silicagelhaltige Schicht übergeführt werden, die nach langsamem Trocknen alle gestellten Anforderungen befriedigte.

Die Regulierung der Dampfgemischzufuhr erfolgte durch Feineinstellung der Flämmchen (8) unter den beiden Siedekölbchen.

Der ganze Reaktionsofen wurde zwecks weitgehender Ausschaltung fremder Einflüsse in einen mit Glaswolle fest gestopften Mantel (9) gesteckt.



#### Die Apparatur

- |                                 |                         |
|---------------------------------|-------------------------|
| 1. Elektrische Heizspirale      | 8. Heizflämmchen        |
| 2. Stahlrohr                    | 9. Isoliermantel        |
| 3. Destillationskölbchen        | 10. Raschigringe        |
| 4. Kühler                       | 11. Katalysator 230 ccm |
| 5. Kalibrierter Scheidetrichter | 12. Millivoltmeter      |
| 6. Thermoelement                | 13. Kontrollgefäß       |
| 7. Säurefester Ueberzug         |                         |

Die eingeleiteten Dämpfe mussten zur Durchmischung über eine 10 cm hohe Schicht Raschigringe (10) strömen, bevor sie auf den Katalysator (11) gelangten. Die Reaktionstemperatur wurde in der

Mitte der 40 cm hohen Katalysatorschicht gemessen. Vor dem Austritt aus dem Ofen wurden die Dämpfe wieder über eine 5 cm hohe Schicht Raschigringe geleitet.

### b. Die Ausführung der Versuche

Es wurden verschiedene, in der diesbezüglichen Patentliteratur empfohlene Katalysatoren ausprobiert. Zur Verwendung gelangten:

#### 1. Bimstein

- a.) In 3—4 mm Körnung
- b.) Mit 10%iger Kupferchloridlösung getränkt

#### 2. Tonscherben (weiss)

- a.) In 3—4 mm Körnung
- b.) Mit 10%iger Kupferchloridlösung getränkt

#### 3. Calciumphosphat

Aus Lösungen von Phosphorsäure, Ammoniak und Calciumchlorid hergestellt

#### 4. Aluminiumoxyd

Aus Kaliumalaun durch Fällen mit Ammoniak hergestellt

#### 5. Silicagel<sup>2)</sup>

- a.) Aus Wasserglaslösung und verdünnter Salzsäure hergestellt und bei 600<sup>0</sup> getrocknet.
- b.) Mit 10%iger Kupferchloridlösung getränkt
- c.) Mit 2%iger Thoriumnitratlösung getränkt\*

#### 6. Asbestwolle

- a.) Das Handelsprodukt wurde mit Luft auf 600<sup>0</sup> erhitzt, um die anhaftenden organischen Verunreinigungen zu verbrennen
- b.) Die Asbestwolle wurde mit Wasserglaslösung imprägniert und anschliessend mit Salzsäuregas behandelt
- c.) Die nach b. vorbehandelte Asbestwolle wurde noch mit einer 2%igen Thoriumnitratlösung getränkt\*

---

\* Das Thoriumnitrat geht nach B. C. R o y<sup>43)</sup> durch Erhitzen in sein Oxyd über.



## 1. Phenol aus Chlorbenzol

Chlorbenzoldampf und Wasserdampf wurden miteinander über die erhitzte Kontaksubstanz geleitet. Nach der Beendigung eines jeden Versuches wurde die Kontaksubstanz mit wenig Wasserdampf ausgespült. Das aus dem Ofen austretende Reaktionsgemisch wurde rasch gekühlt und wie folgt aufgearbeitet:

Das salzsaure Gemisch wurde mit 2 n Natronlauge alkalisch gemacht und in einem Kutscher-Steudelapparat mit Aether extrahiert. Das unveränderte Chlorbenzol, das meistens etwas unreinigt war, konnte durch Destillation gereinigt und wieder verwendet werden. Die geringen Destillationsrückstände wurden vereinigt und gesamthaft im Vakuum destilliert. Dabei konnten Spuren von Diphenyläther gewonnen werden, der im Schmelzpunkt mit den Literaturangaben übereinstimmte und mit Diphenyläther anderer Herkunft vermischt keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

Die wässrige alkalische Lösung wurde mit 2 n Salzsäure angesäuert und filtriert, dann in gleicher Weise mit Aether extrahiert. Das erhaltene Phenol, dessen Farbe stark von den angewandten Reaktionsbedingungen abhing, kristallisierte in der Kälte.

Für die folgenden Versuche wurden jeweils 50 g Chlorbenzol und 50 g Wasser (ca. 1:6 Mole) innert 30 Minuten durch den Kontaktofen geleitet.

Katalysator: Bimstein (a)

Temp. °C	Regenerierte gr. Chlorbzl.	Umgesetzte % Chlorbzl.	Erhaltene gr. Phenol	Ausbeute % Phenol
400	49,0	—	—	—
450	47,5	5,0	Spuren*	—
480	46,8	6,4	0,9	33,4
550	41,0	18,0	0,85	11,3

\* Weisser Niederschlag mit Bromwasser<sup>44</sup>).

Beim letzten Versuch war das Reaktionsgemisch dunkelbraun und enthielt harzige Anteile. Der Katalysator war durch Russabscheidung geschwärzt.

Katalysator : Bimstein (b)

Temp. °C	Regenerierte gr. Chlorbzl.	Umgesetzte % Chlorbzl.	Erhaltene gr. Phenol	Ausbeute % Phenol
450	48,0	4,0	Spuren	—
480	46,5	7,0	0,99	33,8
540	41,0	18,0	0,98	13,1

Die Behandlung des Katalysators mit Kupfersalz beeinflusst seine Wirksamkeit praktisch nicht.

Katalysator : Tonscherben (a)

Temp. °C	Regenerierte gr. Chlorbzl.	Umgesetzte % Chlorbzl.	Erhaltene gr. Phenol	Ausbeute % Phenol
400	48,7	—	—	—
450	48,0	4,0	Spuren	—
480	46,6	6,8	0,98	34,1
540	41,4	17,2	1,0	13,9

Katalysator : Tonscherben (b)

Temp. °C	Regenerierte gr. Chlorbzl.	Umgesetzte % Chlorbzl.	Erhaltene gr. Phenol	Ausbeute % Phenol
450	47,0	6,0	Spuren	—
480	46,0	8,0	1,1	32,8
530	40,5	19,0	1,0	12,6

Katalysator : Calciumphosphat

Temp. °C	Regenerierte gr. Chlorbzl.	Umgesetzte % Chlorbzl.	Erhaltene gr. Phenol	Ausbeute % Phenol
450	47,2	5,6	Spuren	—
480	46,2	7,6	0,8	25,0
530	40,3	19,4	0,83	10,1

Katalysator : Aluminiumoxyd

Temp. °C	Regenerierte gr. Chlorbzl.	Umgesetzte % Chlorbzl.	Erhaltene gr. Phenol	Ausbeute % Phenol
450	47,8	4,4	Spuren	—
480	46,5	7,0	1,1	34,6
530	41,5	17,0	0,95	13,4

Katalysator: Silicagel (b)

Temp. °C	Regenerierte gr. Chlorbzl.	Umgesetzte % Chlorbzl.	Erhaltene gr. Phenol	Ausbeute % Phenol
400	48,0	4,0	Spuren	—
450	45,2	9,6	2,3	57,5
480	43,0	14,0	3,8	64,5
530	39,5	21,0	1,0	11,4

Katalysator: Silicagel (c)

Temp. °C	Regenerierte gr. Chlorbzl.	Umgesetzte % Chlorbzl.	Erhaltene gr. Phenol	Ausbeute % Phenol
400	48,1	3,8	Spuren	—
450	45,9	8,2	2,6	75,3
480	44,1	11,8	4,0	81,0
530	40,1	19,8	1,2	14,4

Katalysator: Asbestwolle(a)

Temp. °C	Regenerierte gr. Chlorbzl.	Umgesetzte % Chlorbzl.	Erhaltene gr. Phenol	Ausbeute % Phenol
450	47,6	4,8	Spuren	—
480	46,7	6,6	0,92	32,9
530	41,1	17,8	0,84	11,3

Katalysator: Asbestwolle (b)

Temp. °C	Regenerierte gr. Chlorbzl.	Umgesetzte % Chlorbzl.	Erhaltene gr. Phenol	Ausbeute % Phenol
400	48,0	4,0	Spuren	—
450	45,7	8,6	2,5	69,5
480	43,9	12,2	4,0	78,5
530	40,0	20,0	0,97	11,6

Katalysator: Asbestwolle. (c)

Temp. °C	Regenerierte gr. Chlorbzl.	Umgesetzte % Chlorbzl.	Erhaltene gr. Phenol	Ausbeute % Phenol
400	48,0	4,0	Spuren	—
450	45,6	8,8	2,6	70,2
480	43,8	12,4	4,0	77,0
530	39,9	20,2	0,98	11,7

Katalysator: Silicagel (a)

Temp. °C	Regenerierte gr. Chlorbzl.	Umgesetzte % Chlorbzl.	Erhaltene gr. Phenol	Ausbeute % Phenol
400	48,0	4,0	Spuren	—
450	45,8	8,4	2,7	76,0
480	44,0	12,0	4,2	83,0
500	41,0	18,0	2,0	26,5
550	40,4	19,2	1,4	17,0

Im folgenden Versuch wurden 50 gr. Chlorbenzol und 25 gr. Wasser (ca. 1:3 Mole) innert 30 Minuten durch den Kontaktofen geleitet.

Temp. °C	Regenerierte gr. Chlorbzl.	Umgesetzte % Chlorbzl.	Erhaltene gr. Phenol	Ausbeute % Phenol
480	44,2	11,6	3,5	71,5

Der Katalysator war schon leicht geschwärzt.

Dann wurden 50 gr. Chlorbenzol und 50 gr. Wasser (ca. 1:6 Mole) innert 15 Minuten durch den Kontaktofen geleitet.

Temp. °C	Regenerierte gr. Chlorbzl.	Umgesetzte % Chlorbzl.	Erhaltene gr. Phenol	Ausbeute % Phenol
480	46,0	8,0	2,4	70,8
600	16,0	68,0	Spuren	—

Beim letzten Versuch war der Katalysator stark geschwärzt. Im Kühler erscheinende Nebelschwaden zeigten pyrogene Zersetzung an.

Im folgenden Versuch wurden 50 gr. Chlorbenzol und 75 gr. Wasser (ca. 1:9 Mole) innert 30 Minuten durch den Kontaktofen geleitet.

Temp. °C	Regenerierte gr. Chlorbzl.	Umgesetzte % Chlorbzl.	Erhaltene gr. Phenol	Ausbeute % Phenol
480	46,8	6,4	2,1	77,9

Die Zugabe eines grösseren Wasserdampfüberschusses wirkte erniedrigend auf den Umsatz des Chlorbenzols.

## 2. Katalytische Herstellung von Hydrochinon aus p-Chlorphenol

Die Aufarbeitung der bei diesen Versuchen erhaltenen Reaktionsgemischen wurde wie folgt ausgeführt:

Das salzsaure, in allen Fällen harzige Anteile enthaltende Gemisch wurde filtriert und mit Aether extrahiert. Die Aetherlösung wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdampfen des Aethers erhaltene braunschwarze Rückstand wurde im Vakuum destilliert, um das unveränderte p-Chlorphenol zu regenerieren.

Der dabei erhaltene Destillationsrückstand war eine schwarze, harzige Masse, aus der durch Destillation nichts mehr erhalten werden konnte. Durch Sublimation gelang es jedoch in einigen Fällen Spuren von Hydrochinon zu erhalten. Das Hydrochinon konnte durch eine Schmelzpunkt- und Mischschmelzpunktbestimmung identifiziert werden. Das Produkt schmolz bei 169° und sublimierte dabei deutlich. Eine Probe zeigte in verdünnter Schwefelsäure auf Zusatz eines Tropfens Bichromatlösung deutlichen Chinongeruch.

Für die folgende Versuchsreihe wurden 50 gr. p-Chlorphenol mit 50 gr. Wasser (ca. 1:7 Mole) innert 30 Minuten durch den Kontaktofen geleitet.

Katalysator: Silicagel (a)

Temp. °C	Regenerierte gr. p-Chlorphenol	Bemerkungen.
400	45,0	Keine HCl entw.
450	44,0	Kein HCl
480	42,0	Spuren von HCl
520	41,0	0,21 gr. Hydrochinon
540	40,0	0,23 gr. Hydrochinon
560	33,0	Katalysator verrusst
580	16,0	Pyrogene Zersetzung

50 gr. p-Chlorphenol und 50 gr. Wasser wurden innert 15 Minuten durch den Kontaktofen geleitet.

Temp. °C	Regenerierte gr. p-Chlorphenol	Bemerkungen
500	42,0	Spuren von Hydrochinon
520	41,5	0,15 gr. Hydrochinon
540	39,0	0,1 gr. Hydrochinon

Hydrochinon konnte in minimalen Mengen im Temperaturintervall von 480—560° erhalten werden. Die Ausbeute überstieg, auf umgesetztes p-Chlorphenol berechnet, in keinem Falle 2,5%.

In der Folge wurden 50 gr. p-Chlorphenol und 100 gr. Wasser innert 30 Minuten durch den Kontaktofen geleitet.

Temp. °C	Regenerierte gr. p-Chlorphenol	Bemerkungen
500	44,0	Spuren von HCl
520	42,0	Spuren von HCl
540	40,0	Spuren von Hydrochinon
560	39,0	0,1 gr. Hydrochinon
580	22,0	Pyrogene Zersetzung

Auch eine grössere Wasserdampfmenge verhinderte den Eintritt der Zersetzung nicht. Dabei wurde lediglich die Menge des umgesetzten p-Chlorphenols verringert.

### 3. Katalytische Herstellung von Hydrochinon aus p-Dichlorbenzol

Die Aufarbeitung der bei diesen Versuchen erhaltenen Reaktionsgemischen wurde wie folgt ausgeführt:

Das salzsaure Reaktionsgemisch wurde mit 2 n Natronlauge alkalisch gemacht und mit Aether extrahiert. Das als Zwischenprodukt auftretende p-Chlorphenol blieb dabei mit dem Hydrochinon in der wässrigen Schicht. Das unveränderte p-Dichlorbenzol konnte nach dem Abdampfen des Aethers wieder verwendet werden.

Die alkalische Lösung wurde anschliessend mit 2 n Salzsäure angesäuert und ebenfalls mit Aether extrahiert. Dieser Extrakt

stellte in allen Fällen, bei denen überhaupt eine Reaktion eingetreten war, ein dunkelbraunes verharztes Produkt dar. Der typische p-Chlorphenolgeruch war deutlich erkennbar.

Durch Sublimation im Vakuum gelang es in einigen Fällen daraus Spuren von Hydrochinon zu isolieren.

Um das 1,4,-Chlorphenol zu identifizieren wurde es nach Hunter und Joyce<sup>45)</sup> in sein 2.6-Dibromderivat übergeführt. Dieses schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 91—92° und war mit einem aus reinem p-Chlorphenol hergestellten Vergleichsprodukt identisch.

50 gr. p-Dichlorbenzol wurden mit 50 gr. Wasser (ca. 1:8 Mole) innert 30 Minuten durch den Kontaktofen geleitet.

Katalysator: Silicagel (a)

Temp. °C	Regenerierte gr. p-Dichlorbenzol	Bemerkungen
500	48,7	Kein HCl
540	47,0	Spuren von p-Chlorphenol
560	46,0	Spuren von Hydrochinon
580	44,0	0,18 gr. Hydrochinon
600	41,0	Spuren von p-Chlorphenol. Kein Hydrochinon

Beim letzten Versuch war der Katalysator geschwärzt und das Reaktionsprodukt enthielt schwarze, harzige Anteile.

Katalysator: Silicagel (a)

50 gr. p-Dichlorbenzol und 100 gr. Wasser (ca. 1:16 Mole) wurden innert 30 Minuten durch den Kontaktofen geleitet.

Temp. °C	Regenerierte gr. p-Dichlorbenzol	Bemerkungen
560	46,5	Spuren von p-Chlorphenol
580	45,5	Kein Hydrochinon
600	43,0	Phenolischer Extrakt völlig verharzt

50 gr. p-Dichlorbenzol und 50 gr. Wasser wurden innert 15 Minuten durch den Kontaktofen geleitet.

Temp. °C	Regenerierte gr. p-Dichlorbenzol	Bemerkungen
560	47,5	Kein HCl
580	46,8	Spuren p-Chlorphenol
600	41,4	Verharzung. Kein Hydrochinon

Katalysator: Asbestwolle (b)

50 gr. p-Dichlorbenzol und 50 gr. Wasser wurden innert 30 Minuten über den Katalysator geleitet.

Temp. °C	Regenerierte gr. p-Dichlorbenzol	Bemerkungen
560	45,6	Spuren p-Chlorphenol
570	44,0	0,1 gr. Hydrochinon
580	42,5	0,12 gr. Hydrochinon
590	41,0	Spuren Hydrochinon
600	39,0	Phenolischer Extrakt verharzt

Katalysator: Asbestwolle (c)

50 gr. p-Dichlorbenzol und 50 gr. Wasser wurden innert 30 Minuten über die Kontaksubstanz geleitet.

Temp. °C	Regenerierte gr. p-Dichlorbenzol	Bemerkungen
560	45,0	Spuren von Hydrochinon
580	43,0	0,13 gr. Hydrochinon
600	40,0	Phenolischer Extrakt verharzt

## II. Verfahren

Die Darstellung von Hydrochinon aus p-Dichlorbenzol über p-Chlorphenol als Zwischenprodukt

### a. p-Chlorphenol aus p-Dichlorbenzol

Als Reaktionsgefäß wurde ein schmiedeiserner Rotierautoklav<sup>46)</sup> von ca. 600 ccm Inhalt und 250 Atü. maximalem Arbeitsdruck verwendet.



1.) 60 gr. p-Dichlorbenzol wurden mit 72 gr. fein pulverisiertem Aetznatron und 140 ccm trockenem Methylalkohol während 40 Stunden auf 190—195° erhitzt.

Nach dem Erkalten wurde das dunkelbraune Reaktionsgemisch filtriert und im Vakuum von Alkohol befreit. Der Rückstand wurde in 400 ccm Wasser gelöst. Das dabei ausfallende unveränderte p-Dichlorbenzol wurde mit Wasserdampf abdestilliert. Die fast schwarze Lösung wurde mit 2 n Salzsäure bis zur Reaktion auf Kongopapier angesäuert und wieder von harzigen Anteilen abfiltriert. Das p-Chlorphenol wurde hierauf mit Aether extrahiert und dann im Vakuum destilliert. Das Destillationsprodukt kristallisierte in der Kälte in schönen Nadeln aus. Das reine p-Chlorphenol ist praktisch geruchlos; erst bei längerem Stehen, besonders an der Luft, bekommt es einen typischen widerwärtigen Geruch.

Erhalten wurden 22,5 gr. = 43% p-Chlorphenol

Regeneriert wurden 27,0 gr. p-Dichlorbenzol

Ausbeute auf umgesetztes p-Dichlorbenzol = 78,5%

2.) Bedingungen und Mengen wie bei 1; aber es wurde technischer Methylalkohol verwendet.

Erhalten wurden 20,5 gr. = 39,3% p-Chlorphenol

Regeneriert wurden 26,0 gr. p-Dichlorbenzol

Ausbeute auf umgesetztes p-Dichlorbenzol = 69,1%

3.) Bedingungen wie bei 2 mit einer Reaktionszeit von 50 Std.

Erhalten wurden 18,0 gr. = 34,5% p-Chlorphenol

Regeneriert wurden 21,5 gr. p-Dichlorbenzol

Ausbeute auf umgesetztes p-Dichlorbenzol = 53,8%

4.) Bedingungen wie bei 2 mit einer Reaktionszeit von 30 Std.

Erhalten wurden 10,5 gr. = 19,4% p-Chlorphenol

Regeneriert wurden 46,0 gr. p-Dichlorbenzol

Ausbeute auf umgesetztes p-Dichlorbenzol = 81,5%

Das Reaktionsprodukt von Versuch 3 war am stärksten und das von Versuch 4 am wenigsten verharzt.

#### b.) Hydrochinon aus p-Chlorphenol

Für die folgenden Versuche wurde ebenfalls der vorangehend genannte Rotierautoklav verwendet.

1.) 32,1 gr. ( $\frac{1}{4}$  Mol.) p-Chlorphenol wurden mit 90 gr. Kaliumhydroxyd, 300 ccm Wasser und einer Spur Kupferbronze\* während 14 Stunden auf 180—185° erhitzt.

Das dunkle Reaktionsgemisch wurde durch Filtration vom Kupferpulver und den ausgeschiedenen Harzen abgetrennt. Das Filtrat wurde auf ca. 600 ccm mit Wasser verdünnt und mit 2 n Salzsäure angesäuert. Dabei schieden sich wieder harzige Anteile aus, die sich in den meisten Fällen nur durch Zusatz von etwas Tierkohle entfernen liessen. Durch die klare, dunkelbraune Lösung wurde etwa die 10fache Menge Wasserdampf durchgeblasen, um das unveränderte p-Chlorphenol zu entfernen. Die Menge des unveränderten p-Chlorphenols wurde durch die Extraktion eines aliquoten Teils des Wasserdampfdestillates mit Aether bestimmt.

Die mit Dampf behandelte Lösung wurde mit Aether extrahiert. Der Aetherextrakt war in allen Fällen dunkelbraun gefärbt, kristallisierte an der Kälte und roch nach p-Chlorphenol. Nach dem Trocknen auf einer Tonplatte hatte das Produkt einen Schmelzpunkt von 167—168° und hatte mit Hydrochinon vermischt keinen tieferen Schmelzpunkt. Durch Lösen in wenig heissem Wasser, Aufkochen mit einer Spur Tierkohle und darauf folgendem Filtrieren wurden fast farblose, nadelförmige Kristalle erhalten die bei 169—169,5° schmolzen. Der geringe, aber doch wahrnehmbare p-Chlorphenolgeruch konnte selbst durch Sublimation des Hydrochinons nicht ganz entfernt werden.

Erhalten wurden 2,84 gr. = 10,5% Hydrochinon

Regeneriert wurden 16,0 gr. p-Chlorphenol

Ausbeute auf umgesetztes p-Chlorphenol = 20,7%

2.) Reaktionsbedingungen wie bei 1.

Das Reaktionsgemisch wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Tierkohle gereinigt und direkt mit Aether extrahiert. Die Aetherlösung wurde der Reihe nach mit Kaliumbicarbonatlösung und 2n. Natronlauge geschüttelt. Die Destillation des Bicarbonatauszuges ergab bei ca. 110° einen Tropfen einer wasserhellen, beissend riechenden Flüssigkeit. Diese entfärbte Permanganat, entwickelte mit calcinierter Soda Kohlensäure und veränderte Bromwasser nicht. Es handelte sich um eine Spur Ameisensäure. Aus dem Lauge-

\* Naturkupfer C.

auszug wurde das unveränderte p-Chlorphenol abdestilliert. Der Destillationsrückstand wurde nach der Fluorescinprobe<sup>47)</sup> auf Resorcin geprüft. Dieses konnte in keinem Falle nachgewiesen werden; dagegen gelang es, durch Sublimation bei 150° Hydrochinon zu isolieren.

Erhalten wurden 1,1 gr. Hydrochinon (subl.)  
Regeneriert wurden 14,8 gr. p-Chlorphenol  
Daneben wurden noch 8,5 gr. Harze ausgeschieden.

3. 32,1 gr. p-Chlorphenol wurden mit 48 gr. calcinierter Soda, 180 gr. Wasser und einer Spur Kupferpulver während 14 Stunden auf 175—180° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei 1.

Erhalten wurden 10,8 gr. = 39,3% Hydrochinon  
Regeneriert wurden 12,9 gr. p-Chlorphenol  
Ausbeute auf umgesetztes p-Chlorphenol = 66,8%

4.) Bedingungen wie bei 3. Temperatur 185—190°  
Erhalten wurden 11,1 gr. = 40,4% Hydrochinon  
Regeneriert wurden 11,6 gr. p-Chlorphenol  
Ausbeute auf umgesetztes p-Chlorphenol = 63,4%

5.) Bedingungen wie bei 3. Temperatur 200—210°  
Erhalten wurden 9,9 gr. = 36% Hydrochinon  
Regeneriert wurden 8,5 gr. p-Chlorphenol  
Ausbeute auf umgesetztes p-Chlorphenol = 49,5%

6.) Reaktionsbedingungen wie bei 3. Reaktionszeit 20 Stunden  
Erhalten wurden 8,0 gr. = 29,1% Hydrochinon  
Regeneriert wurden 4,0 gr. p-Chlorphenol  
Ausbeute auf umgesetztes p-Chlorphenol = 33,3%.

7.) Versuchsbedingungen wie bei 3. Reaktionszeit 10 Stunden  
Erhalten wurden 6,7 gr. = 24,4% Hydrochinon  
Regeneriert wurden 17,0 gr. p-Chlorphenol  
Ausbeute auf umgesetztes p-Chlorphenol = 51,9%

8.) 26 gr. (1/5 Mol.) p-Chlorphenol wurden mit 46 gr. Calciumhydroxyd, 120 ccm Wasser und etwas Kupferbronze während 14 Stunden auf 180—190° erhitzt.

Das Reaktionsgemisch wurde mit 2 n Schwefelsäure angesäuert, vom ausgeschiedenen Gips abfiltriert und nach 1 aufgearbeitet.

Erhalten wurden 1,6 gr. Hydrochinon  
Regeneriert wurden 6,0 gr. p-Chlorphenol

9.) Versuchsbedingungen wie bei 3, aber mit 70 gr. Kaliumkarbonat.

Erhalten wurden 10,1 gr = 36,7% Hydrochinon  
Regeneriert wurden 12,0 gr. p-Chlorphenol  
Ausbeute auf umgesetztes p-Chlorphenol = 58,8%.

### III. Verfahren

#### Darstellung von Hydrochinon aus p-Dichlorbenzolsulfosäure

##### a.) Die Herstellung der p-Dichlorbenzolsulfosäure

147 gr. (1 Mol) fein pulverisiertes p-Dichlorbenzol wurden in 550 gr. Schwefelsäuremonohydrat suspendiert. Dazu wurden unter gutem Rühren 550 gr. Oleum 20% innert 10 Minuten eingegossen. Schon nach vierstündigem Rühren bei Zimmertemperatur schieden sich feine weisse Nadelchen von Dichlorbenzolsulfosäure aus. Nach 24-stündigem intensivem Rühren war alles p-Dichlorbenzol sulfuriert. Die erhaltene Suspension wurde auf 1 kg Eis gegossen und bis zur vollständigen Lösung verdünnt. Anschliessend wurde das Natriumsalz der Sulfosäure durch Aussalzen mit 15% Kochsalz isoliert. Zur groben Reinigung wurde das Produkt auf einer Nutsche mit gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschen. Durch Umkristallisieren aus heissem Wasser konnte das Natriumsalz der p-Dichlorbenzolsulfosäure in schönen glänzenden Blättchen erhalten werden.

Erhalten wurden 237 gr. = 95% p-Dichlorbenzolsulfosaures-natrium.

##### b.) Hydrochinon aus p-Dichlorbenzolsulfosäure

1.) 50 gr. (1/5 Mol.) Natriumsalz der p-Dichlorbenzolsulfosäure wurden mit 60 gr. Natriumhydroxyd und 300 ccm Wasser in Gegenwart von Kupferpulver während 25 Stunden auf 175—185° erhitzt.

Das dunkelbraune Reaktionsgemisch wurde vom Kupferpulver abfiltriert, mit Wasser auf 600 ccm verdünnt und mit conc. Salz-

säure schwach kongosauer gemacht. Die schwach saure, gelbe Lösung wurde während etwa 10 Minuten gekocht und nach dem Erkalten mit ca. 10 Volumenprozenten Aether versetzt. Dabei schied sich der grösste Teil, der als Zwischenprodukt erhaltenen 1, 4, 5-Chlorphenolsulfosäure als Natriumsalz aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus 50%iger Essigsäure wurde das Natriumsalz in schneeweissen filzenden Nadelchen analysenrein gewonnen.

20,67 mg Substanz gaben 19,82 mg BaSO<sub>4</sub>

$$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{ClNaS} \quad \text{Ber S} = 13,21\% \\ \text{Gef. S} = 13,17\% \end{array}$$

Die Lösung, die bei mehrmaliger Wiederholung des Versuches unter den gleichen Bedingungen gelb bis braun war, wurde in einem Kutscher-Steudel-Apparat während 24 Stunden mit Aether extrahiert. Der leicht braun gefärbte Extrakt kristallisierte in Nadeln und hatte einen Schmelzpunkt von 167—168° Ein Mischschmelzpunkt mit Hydrochinon zeigte keine Depression. Durch Sublimation bei 155—160° konnte reines Hydrochinon gewonnen werden, das bei 169,5—170° mit merklichem Sublimieren schmolz.

Die extrahierte Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der braungefärbte Rückstand wurde mit trockenem Alkohol extrahiert. Der schmierige Alkoholextrakt konnte in keiner Weise zur Kristallisation gebracht werden. Erst durch Lösen in Wasser und auf Zusatz von Kochsalz konnten Spuren von 1, 4, 5-Chlorphenolsulfosäure isoliert werden.

Erhalten wurden 11,1 gr. = 50,3% Hydrochinon (roh)

Regeneriert wurden 10,9 gr. Natriumsalz der 1,4,5-Chlorphenolsulfosäure (rein)

Der dunkle Alkoholextrakt wog 12,4 gr.

2.) 60 gr. Natriumsalz der p-Dichlorbenzolsulfosäure wurden mit 80 gr. Natriumhydroxyd und 300 ccm Wasser, in Gegenwart von Kupferpulver während 28 Stunden auf 190—195° erhitzt. Die Aufarbeitung des Hydrochinons erfolgte wie bei 1.

Erhalten wurden 12 gr. = 45% Hydrochinon (roh)

Regeneriert wurden 14 gr. 1, 4, 5-Chlorphenolsulfosaures-natrium.

3.) 50 gr. Natriumsalz der p-Dichlorbenzolsulfosäure wurden mit

120 gr. Natriumhydroxyd und 300 ccm Wasser in Gegenwart von Kupfer während 24 Stunden auf 180—185° erhitzt.

Erhalten wurden = 4,4 gr. = 20% stark verunreinigtes Hydrochinon. Daneben konnten noch 2,5 gr. 1, 4, 5-Chlorphenolsulfosäure gewonnen werden.

4.) Versuchsbedingungen wie bei 3 mit nur 90 gr. Natriumhydroxyd.

Erhalten wurden = 8,4 gr. = 38,2% Hydrochinon

Regeneriert wurden 11,5 gr. 1,4,5-Chlorphenolsulfosaures-natrium.

5.) 50 gr. Natriumsalz der p-Dichlorbenzolsulfosäure wurden mit 60 gr. Natriumhydroxyd und 300 ccm in Gegenwart von Kupferbronze 26 Stunden auf 220—230° erhitzt.

Nach dem Erkalten blieb ein kleiner Ueberdruck bestehen. Beim Ansäuern des Reaktionsgemisches wurden Harze ausgeschieden. Zudem entwickelte sich etwas Schwefeldioxyd. Durch Sättigung mit Kochsalz konnte keine 1, 4, 5-Chlorphenolsulfosäure abgeschieden werden, obschon die Farbreaktion mit Ferrichlorid deren Anwesenheit anzeigte. Die Extraktion mit Aether ergab eine Spur Hydrochinon, das wegen der Anwesenheit von minimalen Mengen Ameisensäure einen beissenden Geruch hatte.

6.) Versuchsbedingungen wie bei 5. Temperatur 240—250° Das Reaktionsgemisch war fast schwarz, schied beim Ansäuern Harze aus und entwickelte etwas Schwefeldioxyd. Die Lösung wurde mit Tierkohle gekocht und filtriert. Die dabei erzielte Farbaufhellung ging beim Stehen an der Luft wieder verloren. Die Hälfte des Reaktionsgemisches wurde wie bei 1 aufgearbeitet. Dabei konnten Spuren von Hydrochinon und Ameisensäure gewonnen werden. Dagegen wurde keine 1, 4, 5-Chlorphenolsulfosäure erhalten.

Die zweite Hälfte des Reaktionsgemisches wurde während 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht und anschliessend mit Aether extrahiert. Auch in diesem Falle konnten nur Spuren von Hydrochinon erhalten werden.

Die beiden extrahierten Lösungen wurden vereinigt und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Die Extraktion des erhaltenen Rückstandes mit Alkohol ergab 32 gr. eines dunkelbraunen schmierigen Produktes, das nach Literaturangaben als Hydrochinonsulfosäure bezeichnet wird. Durch wiederholtes Ko-

chen mit Tierkohle gelang es, 2,8 gr. einer schlecht kristallisierten Substanz zu gewinnen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol wurden fast farblose rhombische Blättchen erhalten, die mit Ferrichlorid die unbeständige indigoblaue\* Farbreaktion der Hydrochinonsulfosäure zeigten. Trotz wiederholtem Umkristallisieren gelang es nie, ein analysenreines Produkt zu erhalten. Die Mikroanalyse auf Hydrochinonsulfosaures-natrium zeigte immer um etwa 0,5% zu niedrige Schwefelwerte. Die genannte unbeständige Blaufärbung war von der beständigen lila-violett Färbung, die Ferrichlorid mit der 1,4,5-Chlorphenolsulfosäure gab, einwandfrei zu unterscheiden\*.

7.) Versuchsbedingungen wie bei 6.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Salzsäure neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in einem Soxhlethapparat mit Alkohol extrahiert. Der Extrakt wurde hierauf in 200 ccm 60% Schwefelsäure gelöst und während 3 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die schwarze Lösung wurde anschliessend verdünnt und mit Aether extrahiert.

Erhalten wurden 4,5 gr. = 20% Hydrochinon

8.) In einem mindestens 1 Liter fassenden Kupferbecher mit Rührwerk wurden zu einer Schmelze von 40 gr. Natriumhydroxyd und 40 ccm Wasser, bei 180° 25 gr. Natriumsalz der p-Dichlorbenzolsulfosäure innert 10 Minuten eingetragen. Die homogene hellgelbe Paste wurde in 15 Minuten auf 220° erhitzt. Dabei trat eine plötzliche Reaktion ein, bei der das Reaktionsgemisch heftig aufschäumte und vollständig schwarz wurde. Nach dem Erkalten wurde das erstarrte Gemisch in 400 ccm Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Es trat eine deutliche Schwefeldioxydentwicklung ein. Dann wurde filtriert und mit Aether extrahiert. Der Extrakt ergab bei der Destillation neben Spuren von Hydrochinon einen Tropfen Ameisensäure. Die extrahierte Lösung zeigte in grosser Verdünnung mit Ferrichlorid eine schmutzig grünblaue Färbung, die beim Stehen schwarz wurde. Diese Lösung wurde eingedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahiert. Aus dem Extrakt wurden nach 6 einige Milligramm des dort beschriebenen Produktes erhalten.

\*Siehe Tabelle auf Seite 48.

9.) 25 gr. Sulfosäure wurden mit 40 gr. Natriumhydroxyd und einer Spur Wasser zu einem Teig vermahlen und in einem Vakuumbackapparat<sup>48</sup>) bei 12 mm während 18 Stunden auf 180—185° erhitzt.

Das gelbgefärbte Produkt wurde in Wasser gelöst und angesäuert. Es bestand zum größten Teil aus unverändertem Ausgangsmaterial.

10.) Reaktionsbedingungen wie bei 9, aber bei höherer Temperatur.

Sobald das Backgut die Temperatur von etwa 220° erreicht hatte, trat eine plötzliche Reaktion ein. Das Produkt wurde unter hohem Druck als weisser Nebel durch die Saugöffnung des Apparates herausgepresst. Als Rückstand wurden nur Spuren von verkohlter Substanz gefunden.

11.) Versuchsbedingungen wie bei 8.

Der dort gegebene Ansatz wurde während 1/2 Stunde auf 180° erhitzt. Dabei konnte das Ausgangsmaterial praktisch quantitativ regeneriert werden.

### c.) Tabellarische Zusammenstellung zum Vergleich einiger Einzelreaktionen.

Die betreffenden Substanzen wurden in verdünnter wässriger Lösung mit den Reagentien versetzt.

Reagens.	1,4,5-Chlorphenol-sulfosaures-Na.	p-Chlorphenol	Hydrochinon-sulfosaures Na.	Hydrochinon
FeCl <sub>3</sub> 10%ig	rotviolett beständig.	blauviolett beständig	indigoblau unbeständig wird gelbgrün	blau, sehr unbeständig wird gelb. Chinongeruch
NH <sub>3</sub> 25%ig	farblos	farblos	gelb. langsam braun an der Luft	gelb. rasch braun an der Luft
Br.-Wasser ges.	langsam weisser Niederschlag	sofort weisser Niederschlag	—	beim Stehen Chinongeruch
KMnO <sub>4</sub>	langsam Braunstein	Braunstein	sofort Braunstein	sofort Braunstein



## Zusammenfassung

Chlorbenzol, p-Chlorphenol und p-Dichlorbenzol wurden mit Wasserdampf bei verschiedenen Temperaturen über hoch erhitze, poröse Kontaksubstanzen geleitet. Dabei wurden folgende Resultate erhalten:

1.) Chlorbenzol konnte mit Silicagel als Katalysator bei 480° in über 80%iger Ausbeute in Phenol übergeführt werden. Der günstigste Chlorbenzolumsatz lag unter 15%.

2.) p-Chlorphenol wurde mit Silicagel als Kontaksubstanz bei 520—540° in maximal 2,4% iger Ausbeute in Hydrochinon umgesetzt. Dabei wurden das p-Chlorphenol und Hydrochinon teilweise verharzt und zersetzt.

3.) Bei Umsetzungsversuchen von p-Dichlorbenzol zu Hydrochinon konnten nur Spuren von p-Chlorphenol und Hydrochinon erhalten werden. Die phenolischen Produkte wurden durch temperaturbedingte Veränderungen der gewünschten Reaktion entzogen.

Ferner wurden p-Dichlorbenzol, p-Chlorphenol und p-Dichlorbenzolsulfosäure mit verschiedenen Alkalien unter Druck behandelt. Diese Versuche ergaben die folgenden Ergebnisse:

4.) p-Dichlorbenzol konnte durch Einwirkung von alkoholischer Natronlauge unter Druck bei 180—200° in guter Ausbeute in p-Chlorphenol übergeführt werden.

5.) p-Chlorphenol wurde durch Behandeln mit Sodalösung in Gegenwart von Kupfer unter Druck zu 40% in Hydrochinon umgesetzt.

6.) p-Dichlorbenzol konnte mit 10%igem Oleum in praktisch quantitativer Ausbeute in seine Monosulfosäure übergeführt werden.

7.) Durch Erhitzen von p-Dichlorbenzolsulfosäure mit 20—30% iger Natronlauge in Gegenwart von Kupfer auf 180—200° gelang es, in maximal 50%iger Ausbeute Hydrochinon herzustellen. Daneben wurde noch 1,4,5-Chlorphenolsulfosäure erhalten.

Leer - Vide - Empty

## D. Literaturübersicht

- |  |  |
|--|--|
| 1. Caventou und Pelletier                  | A. Ch. 15. 341.  |
| 2. F. Wöhler                               | A. 51. 145. (1844)   |
| 3. O. Hesse                                | A. 290. 319. (1896)<br>C. r. 139. 81.                                  |
| 4. L. Gattermann                           | B. 27. 1942.   |
| 5. O. Madgison                             | C. 1927 II. 2542.<br>C. 1928 I. 35.                                    |
| Schering                                   | Frdbl. 4. 126<br>D. R. P. 81068  |
| 6. Monnet                                  | D. R. P. 167211  |
| 7. R. Nietzki                              | B. 10 1934. 2005. (1877)<br>B. 19. 1467. (1886)<br>A. 215. 125. (1882) |
| 8. Byk-Guldenwerke                         | D. R. P. 369354  |
| 9. C. F. Boehringer                        | D. R. P. 420444  |
| 10. Kodak-Berlin                           | D. R. P. 653201  |
| 11. Fierz-Blangey                          | Farbenchemie 23. (1938)  |
| 12. Fierz-Blangey                          | Farbenchemie Tab. I.   |
| 13. Agfa                                   | D. R. P. 258405  |
| 14.  | Ch. Z. 1927. 636   |
| 15. I. G.                                  | D. R. P. 698778. Frdbl. 25. 114.                                       |
| 16. J. S. Lloyd                            | C. 1932. I. 2994   |
| A. M. Kennedy                              | A. P. 1849844  |
| 17. Ichendorf                              | D. R. P. 281175 Frdbl. 12. 155   |
| C. F. Boehringer                           | D. R. P. 284533 Frdbl. 12. 157   |
| F. Bayer                                   | D. R. P. 249939 Frdbl. 10. 1330  |
| C. F. Boehringer                           | D. R. P. 269544 Frdbl. 11. 190   |
| C. F. Boehringer                           | D. R. P. 286266 Frdbl. 12. 158   |
| Pensylvania Coal Prod.                     | A. P. 2041593 2041592 C. 1937. I. 1016                                 |
| 18. C. F. Boehringer                       | D. R. P. 284533 Frdbl. 12. 157<br>D. R. P. 286266 Frdbl. 12. 158       |
| Verein Aussig                              | Oe. P. 81251 C. 1921. II. 176  |
| Eastman Kodak                              | A. P. 1421869 C. 1924. I. 2823   |
| 19. Ullmann. Enzyklop.<br>der tech. Chemie | 2. Aufl. Bd. 6 p. 210  |
| 20. Dusart-Bardy                           | C. r. 74. 1051. (1872)   |
| 21. K. H. Meyer                            |  |
| F. Bergius                                 | B. 47. 3155. (1914)  |

22. C. F. Boehringer  
W. J. Hale (Dow Company)  
E. C. Britton  
23. F. Raschig  
H. Dreyfuss  
24. Mathes und Prahl  
25. F. Wöhler  
O. Hesse  
26. H. Dreyfuss  
27. F. Raschig  
28. F. Wöhler  
O. Hesse  
Hartley-Leonard  
Hagemann  
29. B. Scheid  
30. F. Blau  
J. De Mooy  
A. F. Hollemann  
P. W. De Lange  
31. Fittig Mager  
Petersen  
31. Petersen  
Faust  
Noelting  
Blanksma  
32. Fierz-Stamm  
33. Tijnstra  
H. Meyer  
34. Richter  
H. Meyer  
35. Freund  
36. H. Meyer  
37. A. F. Hollemann  
38. B. A. S. F.  
39. Boehringer  
40. A. Seyda  
41. O. Hesse  
42. O. Kausch
- D. R. P. 288116 Frdl. 12 159  
Ind. Eng. Chem. 20. 114—124 (1928)  
F. P. 756814 C. 1934. I. 2040  
F. P. 709184 C. 1931. II. 2933  
Z. angew. Ch. 52. 591—592 (1939)  
47. 11. (1934)  
Ind. Eng. Chem. 18. 921. (1940)  
A. 51 151  
A. 200. 242  
F. P. 709184 C. 1931. II. 2933  
D. R. P. 654983 Frdl. 23. 200  
A. 51. 153  
A. 114. 297. A. 200. 242  
Soc. 95. 47  
Z. angew. Ch. 42. 355, (1929)  
A. 218. 227  
M. 7. 621. (1886)  
R. 35. 18  
R. 37. 203  
R. 38. 104  
B. 7. 1177. (1874)  
B. 8. 362. (1875)  
A. 157. 126  
B. 6. 1399  
B. 6. 1022  
B. 20. 2022  
C. 1908. I. 1051  
Helv. 25. 364  
Diss. E. T. H. 1942  
Ch. W. 5. 96. (1908)  
M. 34. 1669. (1913)  
siehe auch unter No. 17.  
B. 4. 460. (1871)  
Analyse und Konst. Ermittlung  
org. Verb. Seite 667. (1931)  
A. 120. 80. (1861)  
Analyse und Konstitutionsermittlung  
organischer Verb. Seite 282 (1931)  
R. 30. 331  
D. R. P. 132423 Frdl. 6. 118  
D. R. P. 286266 Frdl. 12. 158  
B. 16. 688, 693  
A. 114. 301.  
Das Kieselsäuregel und die  
Bleichererden Seite 62—63 (1927)

43. B. C. Roy  
44. H. Landolt  
45. Hunter und Yoyce  
46. Fierz und Blangey  
47. Baeyer  
48. Fierz und Blangey
- J. Indian Chem. Soc. 5. 383 (1928)  
B. 4. 771 und G. 39. I. 80.  
Am. Soc. 39. 2643. (1917)  
Farbenchemie, Seite 292. (1938)  
A. 133. 1. (1876) und 202. 68. (1880)  
B. 23. 28. (1895), M. 13. 422. (1892)  
B. 42. 578. (1909)  
Farbenchemie, Seite 127. (1938)

Leer - Vide - Empty

## Curriculum vitae

Ich wurde als Sohn des Enrico Fasciati, Dr. med. am 14. März 1915 in Samaden geboren und bin Bürger von Stampa (Graub.)

Ich besuchte 6 Jahre Primarschule in Promontogno (Graub.) und trat dann in die technische Abteilung der Evangelischen Lehranstalt Schiers ein. Dort erhielt ich 1936 das Maturitätszeugnis.

Anschliessend leistete ich Militärdienst bis zur Erlangung des Leutnantsbrevets. Im Oktober 1938 trat ich in die chemische Abteilung der E. T. H. ein und erhielt im Januar 1943 das Diplom als Ingenieur-Chemiker.

Darauf begann ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H. E. Fierz-David die vorliegende Arbeit.

Zürich, den 18. April 1945.

Alfred Fasciati