

Untersuchungen über verschiedene Olefinchlorhydrine

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der Technischen Wissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Oscar Heuberger
von Bözen (Kt. Aargau)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz-David

ZÜRICH 1950

BUCHDRUCKEREI KOPP-TANNER SÖHNE

Zusammenfassung

- A. Es wurde die Darstellung von Propylenchlorhydrin aus Propylen, Chlor und Wasser untersucht:
1. Bei den von reinem Wasser ausgehenden Versuchen verläuft die Hauptreaktion bis zu Konzentrationen von ca. 3 % Propylenchlorhydrin nahezu quantitativ.
 2. Die Propylenchloridbildung nimmt bei zunehmender Chlorhydrinkonzentration zu, und zwar schneller als dies bei der entsprechenden Reaktion mit Äthylen der Fall ist.
 3. Die graphische Darstellung des Verhältnisses der Chlorhydrin- zur Propylenchloridbildung als Funktion der umgesetzten Olefinmenge gibt eine Kurve von hyperbelartigem Verlauf.
 4. Durch Variation des Strömungsverhältnisses von Chlor zu Propylen, sowie der Strömungsgeschwindigkeiten dieser beiden Gase konnte bei konstantem kleinem Propylenüberschuß keine Änderung der Propylenchlorhydrinausbeute beobachtet werden.
 5. Faktoren, die das Verhältnis von Propylenchlorhydrin zu Dichlorid ungünstig beeinflussen, sind wie beim Äthylenchlorhydrin:
 - a) die gebildete Salzsäure,
 - b) das entstandene Chlorhydrin.Die Hemmung der Propylenchlorhydrinbildung ist dabei stärker, als dies beim Äthylenchlorhydrin bekannt ist.
 6. Im Temperaturbereich von 13—60 ° C ist die Propylenchlorhydrinbildung unabhängig von der Temperatur.
 7. Bei Verwendung von verdünnten Kupferchlorid- und Borsäurelösungen als Katalysatoren konnte keine merkliche Förderung der Propylenchlorhydrinbildung erreicht werden.
 8. Unter den untersuchten Bedingungen konnten als Nebenprodukte Propylenchlorid und höher chlorierte Produkte festgestellt werden.
Eine Bildung von Chloraceton trat nicht auf.

B. Es wurde die Reaktion von reiner destillierter unterchloriger Säure mit Propylen, Isobutylen, Buten-1 und Buten-2 untersucht:

1. Bis zu einer Konzentration von 0,5 molarer unterchloriger Säure kann mit allen Olefinen eine quantitative Chlorhydrinbildung festgestellt werden.
2. Uebersteigt die Konzentration der unterchlorigen Säure 0,5 Mol pro Liter, so tritt eine Oxydation der gebildeten Chlorhydrine zu Chlorketonen ein.
3. Es wurde die Reaktionsgeschwindigkeit von reiner unterchloriger Säure mit Propylen, Isobutylen, Buten-1 und Buten-2 bei konstantem Olefindruck bestimmt. Sie ist bei allen Olefinen bis zu einer Konzentration von 0,5 molarer unterchloriger Säure unabhängig von der Konzentration der vorgelegten unterchlorigen Säure.
4. Ist die Konzentration der vorgelegten unterchlorigen Säure größer als $\frac{1}{2}$ molar, so tritt eine Beschleunigung der Olefinaufnahme ein. Dies ist auf parallel verlaufende Nebenreaktionen (Oxydation, Chlorierung) zurückzuführen.
5. Die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion der verschiedenen Olefine mit reiner unterchloriger Säure wurden bestimmt. Sie sind für alle untersuchten Olefine von gleicher Größenordnung.
6. Es wurden die Gleichgewichtskonstanten der Reaktion verschiedener Olefine mit unterchloriger Säure berechnet.