

**BEITRAG ZUR
SUBSTITUIERENDEN CHLORIERUNG
VON OLEFINEN**

VON DER
**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH**

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

**MAX BLATTNER, DIPL. ING. CHEM. E. T. H.
AUS KÜTTIGEN (AARGAU)**

REFERENT: HERR PROF. DR. A. GUYER

KORREFERENT: HERR PROF. DR. H. E. FIERZ

Das *Polymerisat* dürfte zum überwiegenden Teil während der Chlorierung und nur wenig während der Destillation der Reaktionsprodukte entstehen. Bei der Destillation im Vacuum und unter gewöhnlichem Druck verliert dieses Produkt dauernd Salzsäure unter gleichzeitigem Absinken des Siedepunktes. Seine Zusammensetzung ist im Abschnitt „Analyse“ angegeben.

7. Zusammenfassung

1. Es wurde eine Apparatur entwickelt, die es ermöglicht, gasförmige Olefine bei hohen Temperaturen zu chlorieren. Chlor und Olefin werden separat vorerhitzt und erst dann gemischt, um die Addition auf ein Mindestmaß zu beschränken.
2. Im Temperaturbereich von 250 bis 550° wurde die substituierende Chlorierung von Propylen untersucht. Es wurden hauptsächlich Allylchlorid und 1,2-Dichlorpropan erhalten, daneben bei hohen Temperaturen kleine Mengen 2-Chlor-Propen(1), 2,3-Dichlor-Propen(1) und Allen.
3. Die Einflüsse von Reaktionszeit, Verdünnung, Zusätzen von Sauerstoff, Bleitetraäthyl, Zinntetrachlorid und Siliciumtetrachlorid wurden untersucht.
4. Die Beobachtungen könnten durch die Annahme eines über Radikale verlaufenden Reaktionsmechanismus erklärt werden. Bei hohen Temperaturen konnte qualitativ das Auftreten von Radikalen nachgewiesen werden. Ein Beweis dieses Reaktionsmechanismus würde jedoch noch weitere Unterlagen erfordern.
5. In der gleichen Apparatur wurde zwischen 150 und 500° die Chlorierung von Isobutylen durchgeführt, welche in der Hauptsache zu Isocrotylchlorid und Methallylchlorid führt. Daneben entstehen größere Mengen eines durch Destillation nicht trennbaren Polymerisats und wenig Dichlorisobutan.
6. Ein analoger, über Radikale verlaufender Reaktionsmechanismus, wie er bei der Chlorierung des Propylens angenommen werden könnte, würde auch bei der Chlorierung von Isobutylen die beobachteten Erscheinungen erklären. Die experimentellen Unterlagen gestatten jedoch auch hier nicht, den eindeutigen Ablauf der Umsetzung festzulegen.