

**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

Leer - Vide - Empty

*Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit
zugeeignet.*

Leer - Vide - Empty

*Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Guyer,
möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank
für sein reges Interesse an meiner Arbeit sowie für
seine Ratschläge aussprechen.*

I N H Ä L T S V E R Z E I C H N I S

Einleitung	7
Allgemeiner Teil	9
Theoretischer Teil	14
1. Chlorierung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen	14
2. Chlorierung von Olefinen	
A. bei tiefer Temperatur	18
B. bei hoher Temperatur	22
Experimenteller Teil	26
1. Rohstoffe	26
2. Versuchsanordnung und Apparatur	27
3. Versuchsverlauf	29
4. Analyse	37
5. Chlorierung von Propylen	43
a. Einfluß des Kreislaufgases	43
b. Einfluß der Temperatur	44
c. Chlorsubstitution	48
d. Einfluß der Vorwärmtemperatur	49
e. Katalyse mit Bleitetraäthyl	50
f. Einfluß von Sauerstoff	52
g. Verschiedene Katalysatoren	54
h. Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit	55
i. Verschiedene Reaktionskammern	57
k. Optimale Bedingungen	58
l. Reaktionsverlauf	58
6. Chlorierung von Isobutylene	64
a. Einfluß des Kreislaufgases	64
b. Einfluß der Temperatur	65
c. Chlorsubstitution	66
d. Einfluß von Sauerstoff	68
e. Verschiedene Reaktionskammern	69
f. Reaktionsverlauf	69
7. Zusammenfassung	73

Einleitung

Als Ausgangsstoffe für organische Synthesen sind die gasförmigen aliphatischen Kohlenwasserstoffe erst in den beiden letzten Jahrzehnten verwendet worden. Früher wurde der Bedarf an aliphatischen Kohlenstoffverbindungen für die Synthesen auf diesem Gebiet fast ausschließlich über Methyl- und Aethylalkohol gedeckt, die ihrerseits durch den destruktiven Abbau (trockene Destillation oder Gärung) von Kohlehydraten in ausreichender Menge zur Verfügung standen. Der stetig steigende Verbrauch an diesen Stoffen zwang die Industrie zur Ausarbeitung neuer Methoden, ohne daß dadurch bis heute die alten Verfahren aufgegeben worden wären. Im Zuge dieser Entwicklung gelangte man zuerst zu der Synthese der Essigsäure aus Acetylen, welcher ungefähr ein Jahrzehnt später die von der Kohle ausgehende Herstellung des Methanols folgte.

Durch die in den letzten zehn Jahren erfolgte Entwicklung der Kraftstoff-Industrie wurde die Tendenz der organischen Chemie, zur Kohle oder zu den einfachsten Kohlenwasserstoffen als Rohmaterial überzugehen, noch verstärkt. Abgase aus der Krackung von Petroleum-Kohlenwasserstoffen und der Synthese flüssiger Kraftstoffe, sowie natürliche Erdgasquellen sind heute für die organisch-aliphatische Großindustrie wichtige Lieferanten von Rohstoffen.

Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß in den Ländern, in welchen die natürlichen oder industriellen Voraussetzungen gegeben sind, die Literatur über dieses Gebiet sehr reichhaltig geworden ist. Eine Reihe neuer Methoden hat zum Teil heute schon große Bedeutung erlangt und es besteht kein Zweifel, daß die begonnene Entwicklung sich noch ausdehnen wird. Die Vereinigten Staaten von Amerika, wo Erdgase in großen Mengen zur Verfügung stehen und die zugleich eine hochentwickelte Kraftstoff-Industrie besitzen, haben sich in letzter Zeit geradezu eine führende Stellung errungen. Daneben sind aber auch andere Länder, in denen die Synthese flüssiger Kraft- und Brennstoffe bis heute eine gewisse Entwicklung gefunden haben, an den Neuerungen auf dem Gebiet der aliphatischen Synthese beteiligt.

Leer - Vide - Empty

Allgemeiner Teil

In den Lehrbüchern der organischen Chemie wird als einer der Hauptunterschiede zwischen Paraffinen und Olefinen erwähnt, daß erstere mit Halogenen durch Substitution, letztere durch Addition an die Doppelbindung reagieren.

Es ist jedoch schon recht lange bekannt, daß unter gewissen Bedingungen die Halogene mit Olefinen ebenfalls durch Substitution reagieren können. Die ersten Versuche von *Guthrie*¹⁾ gehen bis in das Jahr 1860 zurück, als er feststellte, daß der Wasserstoff durch Chlor ohne Absättigung der Doppelbindung ersetzt werden kann. *Bauer*²⁾ zeigte kurz darauf am Beispiel des Amylens dasselbe. Um 1882 führte der Russe *Scheschukow*³⁾ Experimente durch, bei denen er nachwies, daß bei der Behandlung von Isobutylen mit Chlor in überwiegender Menge 2-Methyl-3-Chlor-Propen (I), heute nach amerikanischem Vorschlag zweckmäßig Methallylchlorid genannt, entsteht. Weitere interessante Untersuchungen führten *Kondakow*⁴⁾ sowie *Hell* und *Wildermann*⁵⁾ mit dem Amylen, *Chupotzky* und *Mariutza*⁶⁾ mit Tetramethyläthylen, *Pogorschelsky*⁷⁾ mit Isobutylen und *Ostromysslensky*⁸⁾ und *Aschan*⁹⁾ mit Trimethyläthylen durch.

Alle diese Forscher stellten übereinstimmend fest, daß ein erheblicher Teil des reagierenden Chlors durch Substitution, anstatt, wie zu erwarten war, durch Addition an die Doppelbindung verbraucht wurde.

*Kondakow*⁴⁾ stellte fest, daß vor allem diejenigen Olefine, die sich leicht mit Mineralsäuren vereinigen, mit Chlor durch Substitution des Wasserstoffs ungesättigte Monochlorderivate ergeben.

1 A 113, 266 (1860); 116, 234 (1860); 119, 83 (1861); 121, 108 (1862).

2 Sitzungsberichte d. Wiener Akademie: 53, 692 (1866);
Zeitschr. f. Chemie 1866, 380, 667; C. 1866, 1025.

3 J. russ. phys.-chem. Ges. 15, I, 355, (1883); B. 16, 1869, (1883); B. 17. (Ref.) 412 (1884).

4 J. russ. phys.-chem. Ges. 17, I, 290 (1885); B. 18 (Ref.) 660 (1885).

19, I, 337 (1887); C. 1887, 979.

20, I, 141 (1888); B. 21, (Ref.) 439 (1888).

21, I, 474 (1889); B. 24, 929 (1891).

5 B 24, 216 (1891).

6 J. russ. phys.-chem. Ges. 16, 320 (1884).

7 J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 1129 (1904); C. 1905, I, 667.

8 J. russ. phys.-chem. Ges. 47, 1988 (1915); C. 1916, II, 308.

9 Oversikt Finska Velenskaps Soc. Förh. 58, 122 (1915); C. 1918, II, 939.

Trotz der vielen ungeklärten Probleme, die diese Reaktion der substituierenden Chlorierung der Olefine noch barg, ruhte die Forschung darüber während längerer Zeit fast ganz.

Der erste Ansatz zur Auswertung dieser Reaktion in der Technik ließ sich 1912 feststellen, als die Badische Anilin- und Sodafabrik ein Verfahren patentieren ließ¹⁰), das durch Chlorsubstitution in Trimethyläthylen zu Chloramylenen führen sollte, welche zu Isopren verarbeitet wurden. Man hat in der Folge von diesem Verfahren nichts mehr gehört und es ist anzunehmen, daß es — vielleicht verfrüht aufgetreten — nicht in nennenswertem Umfang ausgeführt worden ist.

Um 1920 begann sich das Interesse der Forscher stark auf die Probleme, welche die Chlorierung der aliphatischen Kohlenwasserstoffe bot, zu konzentrieren. Vor allem harrten die Reaktionen der Halogensubstitution in Paraffine, sowie die Addition an Olefine der Aufklärung. *Stewart* und *Edlund*¹¹) untersuchten den Mechanismus der Addition von Brom an Aethylen, *Stewart* und *Fowler*¹²) bestimmten die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Addition von Chlor an Aethylen, *Norrish* und *Jones*¹³) untersuchten Oberflächeneinflüsse bei demselben Vorgang, *Stewart* und *Smith*¹⁴) entdeckten die induzierte Addition und erforschten den Einfluß von Sauerstoff bei der Reaktion zwischen Aethylen und Chlor.

Aehnliche Untersuchungen, zum Teil auch an aromatischen Verbindungen, führten *Coffin* und *Maas*¹⁵), *Stewart* und *Hanson*¹⁶), *Deanesley*¹⁷) und andere durch.

Diese Arbeiten bildeten die wissenschaftliche Grundlage für eine Reihe nun ausgearbeiteter Verfahren, die ihren Ausdruck in den vielen erschienenen Patenten fanden.

Zum Teil sind diese Patente besonders wegen der Angaben interessant, die über die Art der Mischung der Reaktionsteilnehmer - Kohlenwasserstoff und Halogen - gemacht werden. So bezieht sich ein Patentanspruch der *Sharples Solvents Corp.*¹⁸) darauf, daß ein

10 DRP 258 255 (1912); Friedl. 11, 803.

11 Am. Soc. 45, 1014 (1923).

12 Am. Soc. 48, 1187 (1926).

13 Soc. 126, 55 (1926).

14 Am. Soc. 51, 3082 (1929).

15 Can. J. Research 3, 526 (1930).

16 Am. Soc. 53, 1121 (1931).

17 Am. Soc. 56, 2501 (1934).

18 DRP 610 660 (1928).

Ueberschuß von Paraffinen mit sehr hoher Geschwindigkeit bewegt und Chlor eingeleitet wird. Die Geschwindigkeit muß so hoch sein, daß keine Zündung auftritt und auf jeden Fall turbulente Strömung entsteht. Die *N. V. De Bataafsche Petroleum Mij.* nahm ein Patent¹⁹⁾, das auf die Arbeiten von *Stewart* und *Smith*¹⁴⁾ über die induzierte Substitution zurückgeht. Danach wird die substituierende Halogenierung von Paraffinen durch die Gegenwart von Olefinen begünstigt. Sie erfolgt nach dem erwähnten Patent auch unter solchen Bedingungen rasch, bei denen ohne Anwesenheit der Olefine keine Reaktion eintreten würde, also z. B. bei Dunkelheit oder tiefer Temperatur. So kann Methan unterhalb 250° in Chlorsubstitutionsprodukte übergeführt werden, wenn die Chlorierung in Gegenwart von ca. 0,1% Olefinen vorgenommen wird.

Zum Teil werden auch in der Technik außerordentlich hohe Temperaturen angewendet. Die *Purdue Research Foundation* chloriert nach ihrem Patent²⁰⁾ Paraffine bei Temperaturen bis zu 700°. Auch bei diesem Verfahren wird betont, daß die Art der Vermischung von Chlor und Kohlenwasserstoff auf die Verhinderung der Flammenbildung ausschlaggebend ist. Die Strömung an der Mischungsstelle muß turbulent sein.

Auf Grund der erwähnten Arbeiten von *Stewart* und *Smith* über den Einfluß von Sauerstoff bei der Chlorierung von Aethylen entstand ein weiteres technisches Verfahren der *N. V. de Bataafschen Petroleum Mij.*²¹⁾ Danach sollen aus Olefinen und Olefin-Paraffin-Gemischen mit Chlor Additionsprodukte erhalten werden, wobei Luft oder Sauerstoff zur Aktivierung der organischen Verbindung und zur Verringerung der Bildung von Substitutionsprodukten zugesetzt wird. Ein ganz analoger Prozeß wurde von der *Shell Development Co.* ausgearbeitet²²⁾. Neben dem Sauerstoff als Inhibitor für die Substitution wird zugleich noch die Verwendung eines inerten Verdünnungsgases empfohlen. Ein solches wird auch von der *Purdue Research Foundation*²³⁾ für die Chlorierung von Paraffinen vorgeschlagen.

Die *I. G. Farbenindustrie* versuchte die Anwendung von Kapillarrohren beim Einleiten des Halogens in das Paraffin zur

19 AP 1 991 600 (1934); FP 745 543 (1932).

20 AP 2 004 072 (1932).

21 FP 745 544 (1932) u. AP 1 952 122 (1934).

22 AP 2 077 382 (1935).

23 AP 2 105 733 (1935).

Verminderung der Schwierigkeiten beim Mischen^{24,25}). Zugleich sollten dadurch vorwiegend Monochlorprodukte erhalten werden.

Es wurde ferner wiederholt vorgeschlagen, Halogen und Paraffin getrennt zu erhitzen und heiß zu vereinigen. Die *Dow Chemical Co.*,^{26,27,28}, *I. G. Farbenindustrie*²⁹) und *Purdue Research Foundation*²⁰) ließen sich solche Verfahren durch Patente schützen. Immer wieder trifft man dabei auf die Angabe, daß eine hohe Strömungsgeschwindigkeit an der Mischungsstelle für eine störungsfreie Reaktion unerlässlich sei.

Sehr gründliche Untersuchungen führten *Hass, McBee* und *Weber*³⁰) über die Chlorierung der Paraffin-Kohlenwasserstoffe durch. Sie stellten die Resultate ihrer Arbeiten in Form von elf Chlorierungsregeln zusammen, die zum Teil bisher geltende Ansichten umstießen. Weitere Arbeiten über dieses Gebiet erschienen von *Tischtschenko*³¹) über den Induktionseffekt der Wasserstoffatome in Paraffinen, von *Yuster* und *Reyerson*³²) betreffend die homogene Reaktion bei der Chlorierung von Propan, Reaktionsketten und störende Wirkung von Sauerstoff bei der Chlorierung dieses Paraffins. *Kharasch, Engelmann* und *Mayo*³³) entdeckten den Peroxydeffekt bei Additionen von Halogen an Olefine. Die Wärmetönung bei dieser Addition bildete den Gegenstand einer Untersuchung von *Conn, Kistiakowsky* und *Smith*³⁴). Eine Zusammenfassung über die Fortschritte der Chlorierung von Kohlenwasserstoffen bis zum Jahre 1937 erschien von *Hass, McBee* und *Hatch*³⁵).

Nach und nach wandte sich nun das Interesse der Forscher der substituierenden Chlorierung der Olefine zu. *Stewart* und *Weidenbaum*³⁶) veröffentlichten Untersuchungen, die sie über

24 FP 818 251 (1936).

25 FP 822 862 (1936).

26 AP 2 140 547 (1936).

27 AP 2 140 549 (1936).

28 AP 2 140 551 (1936).

29 AP 2 156 038 (1937).

30 *Ind. Eng. Chem.* **28**, 333 (1936).

31 *J. Gen. Chem. (USSR)* **6**, 116, 1549 (1936); *C.* **1938**, II, 2576.

32 *J. physic. Chem.* **39**, 859 (1936); *C.* **1936**, I, 1981.

33 *J. org. Chem.* **2**, 301 (1937).

34 *Am. Soc.* **60**, 2764, (1938).

35 *Ind. Eng. Chem.* **29**, 1335, (1937).

36 *Am. Soc.* **58**, 98 (1936).

induzierte Substitution von Penten durch Chlor und Faktoren, die Substitution bzw. Addition fördern, durchgeführt hatten. *Stewart, Dod* und *Stenmark*³⁷⁾ beobachteten und beschrieben später die gleichen Erscheinungen noch an anderen Olefinen. *Groll, Hearne, Rust* und *Vaughan*³⁸⁾ veröffentlichten weitere Arbeiten über die Chlorierung von Olefinen und Olefin-Paraffin-Gemischen bei mäßiger Temperatur nebst der Erscheinung der induzierten Substitution. *Burgin, Engs, Groll* und *Hearne*³⁹⁾ behandelten die substituierende Chlorierung der ein ungesättigtes, tertiäres Kohlenstoff-Atom enthaltenden Olefine und *Groll* und *Hearne*⁴⁰⁾ die substituierende Chlorierung und Bromierung geradkettiger Olefine bei hoher Temperatur.

Diese Arbeiten ließen voraussehen, daß ungesättigte Monochlor-Derivate der Olefine technisch in größeren Mengen zugänglich würden, was für die organische Synthese weitreichende Möglichkeiten erschließt. Tatsächlich begann sich die chemische Technik mit dem interessanten Problem der substituierenden Chlorierung von Olefinen zu beschäftigen, wie aus den erschienenen Patenten ersichtlich ist.

Die erwähnte Arbeit von *Burgin, Engs, Groll* und *Hearne* führte zu einem Verfahren der Shell Development Co., das wohl besonders im Hinblick auf eine Verwertung der Erd- und Krackgase von Bedeutung ist. Aus Gemischen von tertiären Olefinen, Paraffinen, gesättigten und ungesättigten Chlorkohlenwasserstoffen werden mit höchstens für erstere genügenden Mengen Chlor bis 90 % Monochloride der tertiären Olefine erhalten^{41, 42)}, welche isoliert werden.

*H. B. Kipper*⁴³⁾ ließ einen Prozeß der Olefinchlorierung schützen, in welchem ein inertes Verdünnungsgas als Träger des Olefins auftrat. Er arbeitete mit Ueberdruck und einem Kupferchlorid-Katalysator bei Temperaturen von 150–400°.

Die *N. V. De Bataafsche Petroleum Mij.* besitzt ein Patent über die Chlorierung von Olefinen bei 200–500°, also bei Temperaturen, die oberhalb denjenigen liegen, bei welchen vorwiegend

37 Am. Soc. 59, 1765 (1937).

38 Ind. Eng. Chem. 31, 1239 (1939).

39 Ind. Eng. Chem. 31, 1413 (1939).

40 Ind. Eng. Chem. 31, 1530 (1939).

41 AP 2 010 389 (1933); FP 776 069 (1934).

42 Can. P. 361 385 (1936).

43 AP 2 152 890 (1936).

Addition an die Doppelbindung erfolgt. Es sollen aus Propylen bis 60% Allylchlorid erhalten werden⁴⁴).

Die *Shell Development Co.* chloriert Aethylen mit Chlor zu Vinylchlorid und analog Propylen, sekundäres Butylen und Amylen zu den entsprechenden Verbindungen, wie Allylchlorid, Methallylchlorid etc.^{45,46}). Es wird bei Temperaturen von 200 — 675 ° chloriert. Chlor und Olefine werden separat vorerhitzt und so eingeführt, daß keine Entzündung eintritt. Nach *Williams*⁴⁷) wurde diese Chlorierung, besonders des Propylens, seit 1937 von der *Shell Development Co.* in größerem Ausmaß durchgeführt. Das dabei anfallende Allylchlorid diente zum größten Teil der versuchsmäßigen Herstellung synthetischen Glycerins.

Theoretischer Teil

Zur Gewinnung eines Ueberblicks über das sehr komplexe Gebiet der Chlorsubstitution in organischen Verbindungen ist es zweckmäßig, vor der Betrachtung der substituierenden Chlorierung der Olefine die schon länger bekannten Erscheinungen, die bei der Chlorierung der Paraffine beobachtet wurden, anzuführen.

1. Die Chlorierung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen

Die erste Beobachtung, wonach Wasserstoff in einem Paraffin durch Chlor ersetzt werden kann, geht bis auf *Dumas*^{48,49}) im Jahre 1840 zurück. Er entdeckte die photochemische Chlorierung des Methans. Anschließend an seine Arbeit wurden viele Untersuchungen über ähnliche Chlorierungsreaktionen durchgeführt und neben der Sulfurierung organischer Stoffe entwickelte sich die

44 EP 486 016 (1936); FP 810 112 (1936).

45 AP 2 167 927 (1938).

46 AP 2 130 084 (1941).

47 *Ind. Eng. Chem. (News Ed.)*: 16, 630 (1938).

48 *Ann. chim. phys.* (2) 73, 84 (1840).

49 A. 33, 187 (1840).

Chlorierung zu einer der wichtigsten Reaktionen, die zur Synthese höherer organischer Körper zur Verfügung standen. Trotz der Bedeutung, die diese Reaktion auch in der Technik erlangte, wußte man über den Reaktionsmechanismus noch sehr wenig.

Die Substitution des Wasserstoffs durch Chlor kann durch verschiedene Mittel bewirkt werden, so durch dunkle elektrische Entladung⁵⁰), durch Licht^{51,52}), durch Temperaturerhöhung mit oder ohne Katalysator^{53,54}). Mit Bezug auf die Verfolgung des Reaktionsmechanismus liegen die Verhältnisse bei der dunklen elektrischen Entladung und bei der Einwirkung von Licht komplizierter als bei der Einwirkung erhöhter Temperatur. Im Zusammenhang mit der substituierenden Hochtemperaturchlorierung von Olefinen interessiert im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich die Aktivierung durch Erhöhung der Temperatur, weshalb hier vor allem darauf eingegangen wird.

Es ist längst bekannt, daß Methan und Chlor bei ca. 400° ohne Katalysator miteinander reagieren⁵⁵). Bei einem Ueberschuß an Methan verläuft die Reaktion sehr rasch, jedoch nicht explosiv. Sie führt zu einem Gemisch aller theoretisch möglichen Substitutionsprodukte nebst dem bei jeder Substitution entstehenden Chlorwasserstoff.

Bei einem Chlorüberschuß erfolgt Explosion, die zu Kohlenstoff und Chlorwasserstoff führt. Aus diesem exothermen Vorgang schloß man auf einen Kettenmechanismus. Lange Zeit war außer dieser Tatsache kein weiterer Hinweis in dieser Richtung vorhanden.

Da gelang es *Coehn* und *Cordes*⁵⁶) für die photochemische Reaktion den Kettenmechanismus nachzuweisen. Kurz darauf glückte *Pease* und *Walz*⁵⁷) dasselbe am Beispiel der thermischen Chlorierung. Dadurch wurde etwas Licht in die vielen, sich zum Teil widersprechenden Beobachtungen gebracht, welche im Laufe der Zeit gemacht worden waren.

50 Baskerville und Riederer: Ind. Eng. Chem. 5, 5 (1913).

51 Bedford: Ind. Eng. Chem. 8, 1090 (1916).

52 Whiston: Soc. 117, 183 (1920).

53 Pfeifer, Mauthner, Reitlinger: J. pr. (2) 99, 239 (1919).

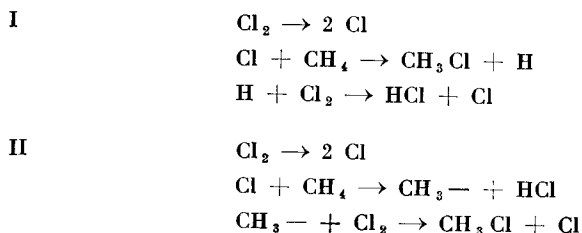
54 Tolloczko und Kling: C. 1913, II, 98.

55 Schleede und Luckow: B. 55, 3710 (1931).

56 Z. physikal. Ch. (B), 9, 1 (1930).

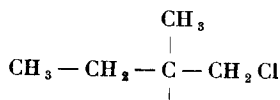
57 Am. Soc. 53, 3728 (1931).

Für den Ablauf der Reaktion kommen, wenn man den Kettenmechanismus als gegeben ansieht, folgende zwei Formulierungen in Frage:

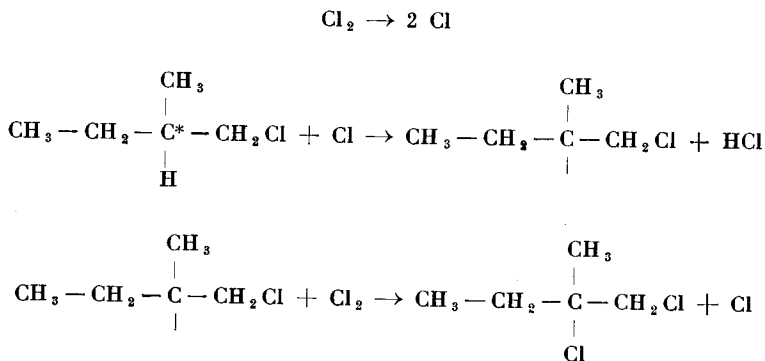


Der Fortgang der Kettenreaktion ist in beiden Fällen gesichert, da mit der Entstehung eines Moleküls Methylchlorid die Kette nicht abbricht, sondern in Form eines Chloratoms ein sehr reaktionsfähiger Körper zurückbleibt.

*Kharasch, Brown und Chao*⁵⁸⁾ führten Untersuchungen durch, deren Ergebnisse stark darauf hindeuten, daß der Ablauf nach dem Schema II verläuft. Sie chlorierten optisch aktives Amylchlorid (1-Chlor-2-Methyl-Butan) und zeigten, daß eines der Chlorierungsprodukte, das 1,2-Dichlor-2-Methyl-Butan, nicht mehr optisch aktiv ist. Dieses Resultat ist zu erwarten, wenn als Zwischenprodukt das Radikal



auftritt, da solche Gebilde keine starre sterische Konfiguration aufrecht erhalten. Demnach würde diese Reaktion folgendermaßen verlaufen:

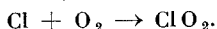


58 Div. org. Chem. Detroit Meeting A.C.S. 1940.

Dieses Resultat scheint für die dabei angewandten Reaktionsbedingungen (0°) glaubwürdig. Es wäre jedoch übereilt, nun gleich zu schließen, daß auch bei anderen Bedingungen dieser Reaktionsablauf gültig sei. *Vaughan* und *Rust*⁵⁹⁾ machten Beobachtungen, die dafür sprechen, daß bei der Hochtemperaturchlorierung bimolekulare Zwischenprodukte auftreten. Wenn diese tatsächlich entstehen sollten, so müßte durch eine Wiederholung des Experimentes von *Kharasch* und Mitarbeitern bei hoher Temperatur (300—400°) ein optisch aktives Produkt erhalten werden.

Die Gründe, die für den Kettenmechanismus bei der Chlorierung sprechen, sollen im Folgenden kurz erwähnt werden.

Pease und *Walz*⁶⁰⁾ bemerkten, daß kleine Mengen Sauerstoff, die dem reagierenden Kohlenwasserstoff zugesetzt wurden, jede Reaktion bis zu so hohen Temperaturen verhinderten, bei denen ohne Sauerstoff vollständige Zersetzung auftreten würde. Es wäre denkbar, daß diese Hinderung im Abbruch von Ketten ihren Grund hat, etwa im Sinne der Formel:



Nach *Rust* und *Vaughan*⁶¹⁾ beschleunigt eine Beimischung von Bleitetraäthyl zum reagierenden Kohlenwasserstoff die Chlorierung in der flüssigen und Gasphase beträchtlich. Die Aethylradikale, welche aus dem Bleitetraäthyl entstehen dürften, können als kettenauslösende Körper wirken. Azomethan wirkt nach denselben Autoren gleich.

Kohlenstoff-Oberflächen beschleunigen nach *Hass*, *McBee* und *Weber*⁶²⁾ die Reaktion ebenfalls, was auf die Tatsache zurückzuführen ist, daß infolge vergrößerter Oberfläche mehr Chloratome gebildet werden.

Endlich spricht auch die von *Deanesley*⁶³⁾ entdeckte sog. „induzierte Substitution“ für einen Kettenmechanismus. Bei diesem Vorgang bewirkt die gleichzeitig vor sich gehende Addition von Chlor an ein Olefin eine Chlorsubstitution im Paraffin. Die Addition wird von Sauerstoff nicht gehemmt, die Substitution jedoch sehr wirksam.

59 J. org. Chem. 5, 449 (1940).

60 Am. Soc. 53, 3728 (1931).

61 J. org. Chem. 5, 468 (1940).

62 Ind. Eng. Chem. 28, 333 (1936).

63 Am. Soc. 56, 2501 (1934).

Während der Chlorierung gesättigter Verbindungen bei hoher Temperatur treten oft Olefine und Chlorolefine auf. Diese Nebenreaktionen können nicht als Pyrolyse-Erscheinungen gedeutet werden, denn ohne Chlor sind viel höhere Temperaturen erforderlich, um Olefine zu bilden. Die Gründe für die Bildung dieser ungesättigten Verbindungen sind heute erst Gegenstand von Vermutungen.

2. Substituierende Chlorierung von Olefinen

Trotz der teilweise gründlichen und ziemlich zahlreichen Studien, die bis heute über das Problem der substituierenden Chlorierung von Olefinen vorliegen, ist es noch nicht gelungen, den Reaktionsmechanismus für alle Erscheinungen abzuklären und auf einen Nenner zu bringen. Es scheint deshalb vorteilhaft, eine Betrachtung über dieses Gebiet in substituierende Chlorierung von Olefinen bei tiefer und hoher Temperatur aufzuteilen.

A. Substituierende Chlorierung von Olefinen bei tiefer Temperatur

Es wurde gezeigt, daß Olefine in der Gasphase bei mäßiger Temperatur (unterhalb 150°) mit Chlor, wenn überhaupt, nur äußerst langsam reagieren. In Anwesenheit einer flüssigen Phase verlaufen jedoch die Reaktionen äußerst rasch. Die ersten Beobachtungen, daß bei Reaktionen bei tiefer Temperatur nicht nur Addition des Chlors an das Olefin, sondern auch Substitution des Wasserstoffs eintritt, machten, wie erwähnt, *Guthrie, Bauer und Scheschukow* (s. S. 9).

Die Olefine, die sich bei mäßiger Temperatur, zum Teil sogar bei -60° , substituierend chlorieren lassen, sind

Isobutylen⁶⁴⁾
Trimethyl-Aethylen⁶⁵⁾ und
Tetramethyl-Aethylen⁶⁶⁾.

Es handelt sich hier um eine homologe Reihe von methylsubstituierten Derivaten des Aethylens, deren erstes Glied, das Propylen, bei mäßiger Temperatur mit Chlor nur durch Addition reagiert. Sauerstoff hat auf diese Chlorsubstitutionen keinen Einfluß.

64 Pogorschelsky: C. 1905. I, 667.

65 Kondakow: B. 18, (Ref.) 660 (1885).

66 Chupotzky und Mariutza: B. 22, (Ref.) 760 (1889).

a. Chlorierung von Isobutylen

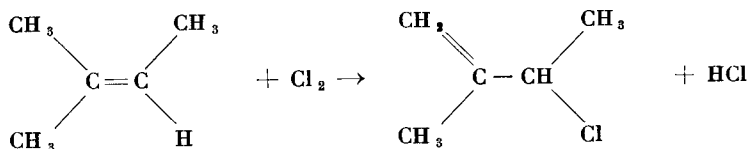
Wenn Isobutylen chloriert wird, so entsteht ein Gemisch von Produkten. Das Verhältnis von Addition und Substitution bleibt gleich, ob bei 0° oder -60° chloriert wird. 3-Chlor-2-Methyl-Propan(1) - Methallylchlorid - ist das interessanteste Reaktionsprodukt, da es infolge seines aktiven Chloratoms und der Doppelbindung zu mannigfachen Synthesen verwendet werden kann. Neben Methallylchlorid entstehen wechselnde Mengen 1,2-Dichlor-Isobutan, Dichlorisobutene, tertiäres Butylchlorid und 3-Chlor-2-Methyl-Propan(2), das Isocrotylchlorid genannt wird. Nach *Burgin, Engs, Groll* und *Hearne*⁶⁷⁾ hat das Reaktionsprodukt z. B. folgende Zusammensetzung:

Methallylchlorid	87 Mol.-%
Isocrotylchlorid	3 Mol.-%
tert. Butylchlorid	1 Mol.-%
1,2-Dichlorisobutan	6 Mol.-%
ungesättigte Dichloride	2 Mol.-%
Trichloride	1 Mol.-%

Diese Produkte wurden erhalten, wenn dafür gesorgt war, daß die entstehende Salzsäure rasch aus dem Reaktionsgemisch entfernt wurde. Wird dies unterlassen, so entstehen größere Mengen tertiäres Butylchlorid (2-Chlor-2-Methyl-Propan) als Anlagerungsprodukt der Salzsäure an das Olefin. Dieser Vorgang wurde von *Coffin* und *Maas*⁶⁸⁾ untersucht. In Anwesenheit von Spuren Feuchtigkeit geht er in flüssiger Phase sehr rasch vor sich, während er in Gasphase nicht eintritt.

b. Chlorierung von Trimethyl-Aethylen.

Nach verschiedenen Autoren geht die Chlorierung des Trimethyläthylens im Sinne der Formel



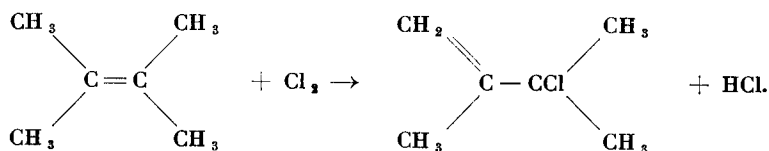
vor sich. Es bildet sich als Hauptprodukt ein Chloramylen, in welchem die Doppelbindung aus der 2,3-Stellung im Ausgangsstoff in die 1,2-Stellung gewandert ist.

67 *Ind. Eng. Chem.* **31**, 1414 (1939).

68 *Can. J. Research* **3**, 526 (1930).

c. Chlorierung von Tetramethyl-Aethylen

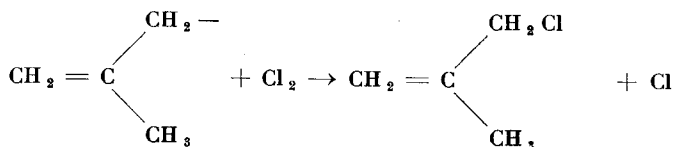
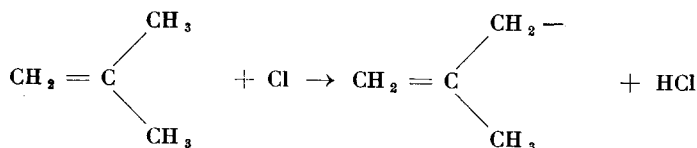
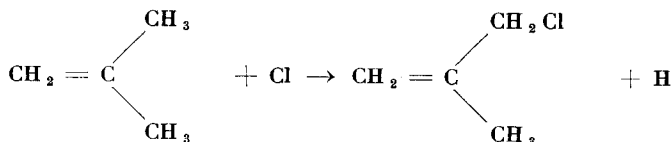
Die Chlorierung des letzten Gliedes der Reihe der methylierten Aethylene verläuft hauptsächlich nach der Formel



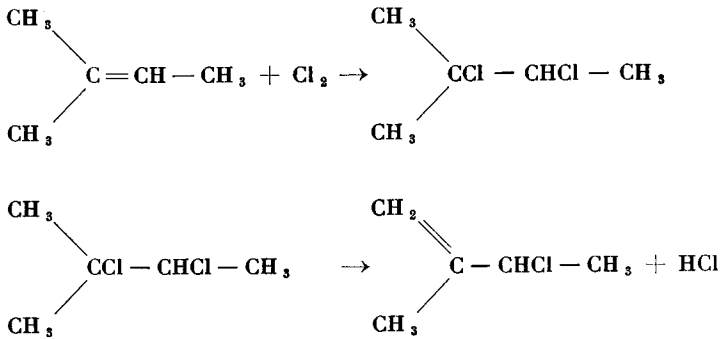
Auch hier ist die Doppelbindung des Reaktionsproduktes um ein Kohlenstoffatom weiter verschoben worden, ganz analog wie beim Trimethyläthylen.

d. Reaktionsmechanismus

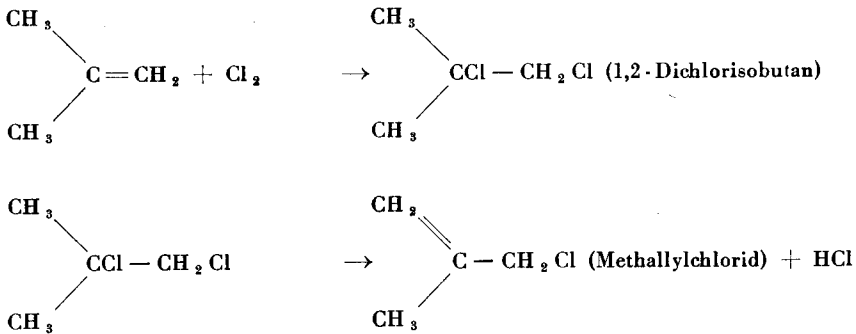
Es ist auffallend, daß mit zunehmender Zahl der Methylgruppen am Aethylen die Tendenz zur Verschiebung der Doppelbindung steigt. Den Vorgang der Substitution kann man sich für Isobutylen wie folgt vorstellen:



Diese Möglichkeiten stellen Kettenreaktionen dar, wie sie aber scheinbar - da Sauerstoff die Substitution nicht hemmt - nicht vorliegen. Im Uebrigen befriedigen in Bezug auf die Chlorierung des Isobutylens beide Annahmen. Sie versagen aber beide, wenn man die Chlorierung des Tri- und Tetra-Methyläthylens danach erklären will. Für diese Körper läßt sich jedoch ein Reaktionsmechanismus denken, nach welchem sich das Chlor zuerst an die olefinische Doppelbindung lagert, worauf als Sekundärreaktion Chlorwasserstoff abgespalten würde:

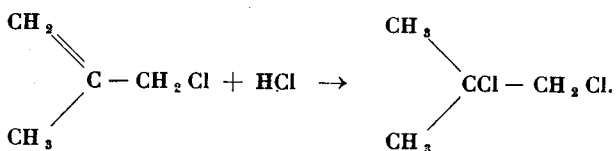


Ganz analog würde der Vorgang für das Trimethyläthylen verlaufen. Die Chlorierung des Isobutylens läßt sich ebenfalls nach diesem Schema erklären:



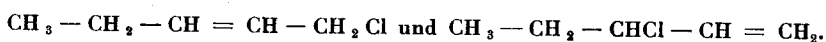
Nun wurde aber von *Burgin, Groll, Engs* und *Hearne*⁶⁹⁾ festgestellt, daß bei der Temperatur, bei welcher das Isobutylene substituiert chloriert wird, das Gleichgewicht eindeutig auf der Seite des 1,2-Dichlorisobutans liegt:

69 Ind. Eng. Chem. 31, 1414 (1939).



Die Annahme, daß sich während der Chlorierung mit vorwiegender Bildung von Methallylchlorid gerade der umgekehrte Prozeß abspielt, ist demnach ganz unzulässig.

Eine weitere Möglichkeit, diese Widersprüche zu erklären, besteht darin, daß man annimmt, die primären Substitutionsprodukte erlitten nach ihrer Bildung eine Umlagerung nach der Art der Allylumlagerung. Dies ist jedoch bei den niedrigen Reaktionstemperaturen, die für die Chlorierung von Tri- und Tetra-Methyläthylen in Frage kommen, ebenfalls unwahrscheinlich. Ein Fall von Allylumlagerung bei Chlorderivaten dieses Typus ist überdies von *Prevoust*⁷⁰⁾ untersucht worden und zwar an den beiden Chlorolefinen



Durch Erhitzen erhält man eine Mischung beider Substanzen in einem bestimmten Verhältnis. Diese Umlagerung geht nur bei 175° oder, wenn etwas Wasser vorhanden ist, bei 100° vor sich.

Wie aus dieser kurzen Uebersicht hervorgeht, sind die Erscheinungen, die bei der Chlorierung von Isobutylene und seinen Homologen bei tiefen Temperaturen auftreten immer noch ganz unabgeklärt.

B. Substituierende Chlorierung von Olefinen bei hoher Temperatur

Die erste Beobachtung, daß geradkettige Olefine mit Chlor durch Substitution reagieren können, machten *Stewart* und *Weidenbaum*⁷¹⁾ bei der Chlorierung von Penten(2). Allgemein ist sonst das Hauptprodukt der Chlorierung geradkettiger Olefine das Dichlorparaffin.

Groll und *Hearne*⁷²⁾ versuchten als erste bewußt, durch die Anwendung hoher Temperaturen den Ablauf der Chlorierungsre-

70 Bull 49, 261 (1931).

71 Am. Soc. 58, 98 (1936).

72 Ind. Eng. Chem. 31, 1530 (1939).

aktion bei Olefinen grundlegend zu verändern. Dabei fanden sie am Beispiel des Propylens, daß bei Temperaturen von 300 bis 600° teilweise sehr gute Ausbeuten an Allylchlorid erhalten werden können. Bei 600° zum Beispiel erhielten sie aus 85% des angewandten Propylens Allylchlorid. Es muß allerdings erwähnt werden, daß diese Autoren bei ihren Versuchen Wandtemperaturen maßen und es darf als Tatsache angenommen werden, daß die Temperaturen der reagierenden Gase unter den angegebenen Werten liegen mußten. Dies wird auch durch die in vorliegender Arbeit ausgeführten Versuche bestätigt, bei denen die günstigste Temperatur der reagierenden Gase zwischen 510 und 530° lag.

Die Chlorierung von Olefinen bei hohen Temperaturen begegnet verschiedenen Schwierigkeiten. Die Addition des Chlors an die Doppelbindung verläuft schon bei Zimmertemperatur keineswegs langsam. Wenn die Gase daher kalt gemischt und erst dann auf die Reaktionstemperatur gebracht würden, so reagierten sie bereits miteinander, bevor die nötige hohe Temperatur erreicht ist. Dieser Umstand ist dann besonders deutlich, wenn die Addition durch feste Oberflächen, die ja zur Heizung nötig sind, katalysiert wird. Wenn umgekehrt die erhitzten Gase gemischt werden, so ist die Gefahr der Flammenbildung und übermäßiger Kohlenstoff-Abscheidung noch größer als bei der Chlorierung der Paraffine. Dieses Risiko ist in dem Temperaturbereich am größten, in welchem der günstige Einfluß der Hitze sich bemerkbar zu machen beginnt. Es gelang jedoch, diese Schwierigkeiten durch die Entwicklung einer geeigneten Apparatur zu überwinden.

Zur theoretischen Seite des Problems lagen folgende Beobachtungen vor:

Groll und *Hearne*⁷²⁾ stellten fest, daß bei hohen Temperaturen kleine Mengen Sauerstoff auf den Verlauf der Chlorierung keinen Einfluß haben. Dies geht auch aus den Versuchen dieser Arbeit hervor. Diese Tatsache ist überraschend, da *Vaughan* und *Rust*⁷³⁾ in einer sehr gründlichen Untersuchung über die Chlorierung von Aethylen, Propylen, Buten(2) und Isobutylen eine deutliche Hemmung der Reaktion durch Sauerstoff feststellten. Diese Autoren entdeckten noch die weitere, gar nicht zu erwartende Tatsache, daß ganz kleine Mengen Sauerstoff einen positiv katalytischen Einfluß ausüben, während erst größere Konzentrationen die für eine Kettenreaktion zu erwartende Hemmung bewirken.

73 J. org. Chem. 5, 472 (1940).

Sie stellten die Resultate ihrer Untersuchungen in folgenden Sätzen zusammen:

- a) Chlor reagiert mit Olefinen unter Bedingungen, die bis anhin als ungünstig betrachtet wurden, d. h. in Gegenwart von Sauerstoff.
- b) Chlor reagiert in Gegenwart von Sauerstoff bei solchen Temperaturen substituierend, bei denen ohne Sauerstoff Addition begünstigt würde.
- c) Paraffine hindern die Reaktion mit dem Olefin und reagieren selbst mit dem Chlor. Es ist jedoch keine Sauerstoff-Katalyse für Paraffine bekannt.
- d) Höhere Sauerstoffkonzentrationen hindern die Substitution sehr stark.
- e) Die Produktion von Chlorwasserstoff scheint linear anzusteigen mit
dem Quadrat der Konzentration des Olefins,
der Chlorkonzentration,
der Sauerstoffkonzentration (bei sehr kleinen Mengen O_2).

Die Erklärung für diese Erscheinungen geben die Verfasser damit, daß sie annehmen, daß ein Sauerstoffmolekül mit einem oder mehreren Olefinmolekülen so reagiert, daß sehr reaktionsfähige Radikale entstehen, die eine zur Substitution führende Kettenreaktion auslösen.

Rust und *Vaughan* führten ihre Chlorierungsversuche, bei denen sie die Sauerstoff-Katalyse und -Hemmung untersuchten, bei relativ tiefen Temperaturen (unter 300°) durch. Sie selbst bestätigen, daß oberhalb 300° der Charakter der Reaktion ändert, indem diese durch Sauerstoff nicht mehr beeinflusst wird. Sie schließen aus Analogie zur Chlorierung der Paraffine auf einen bimolekularen Prozeß. *Sherman*, *Quimbi* und *Sutherland*⁷⁴⁾ berechneten ausführlich die möglichen Reaktionen für Aethylen mit Chlor und kamen zum Schluß, daß der Mechanismus, der über Ketten und freie Radikale verläuft, energetisch wahrscheinlicher ist als der entsprechende Prozeß über bimolekulare Zwischenprodukte.

Zusammenfassend kann über die substituierende Hochtemperaturchlorierung gesagt werden:

- a) Die Substitution nimmt mit steigender Temperatur zu.
- b) Unterhalb 300° katalysieren kleine Mengen Sauerstoff die

74 J. Chem. Phys. 4, 732 (1936).

Reaktion, etwas größere Konzentrationen bewirken die für Kettenreaktionen zu erwartende Hinderung.

c) Oberhalb 300° wird die Substitution durch Sauerstoff in kleinen Mengen nicht mehr beeinflusst.

Rust und *Vaughan*⁷⁵⁾ bemerkten weiter, daß Bleitetraäthyl unterhalb 300° die Substitution positiv beeinflusst. Im Verlaufe dieser Arbeit durchgeführte Versuche bestätigten diese Beobachtung. Die Verhältnisse scheinen also in Bezug auf die Katalyse mit Bleitetraäthyl ähnlich zu liegen wie mit Sauerstoff.

Ueber den Reaktionsmechanismus kann unter Berücksichtigung der erwähnten Tatsachen folgendes gesagt werden:

Die Chlorsubstitution in Olefinen ist eine Kettenreaktion. Sie wird unterhalb 300° durch Sauerstoff gehemmt, wie dies für Kettenreaktionen allgemein zutrifft. Sehr kleine Mengen Sauerstoff bewirken jedoch eine Zunahme der Substitution. Auch die unterhalb 300° feststellbare katalytische Wirkung von Bleitetraäthyl, die durch die daraus entstehenden Radikale bewirkt werden dürfte, spricht für einen Kettenmechanismus. Oberhalb 300° gehen parallel zueinander folgende beiden Reaktionen vorstatten:



Die Bildung der Chloratome und der Olefin-Radikale geht so rasch vor sich, daß eine Hemmung der Reaktion durch Sauerstoff nicht mehr fühlbar wird. Ebenso verhält es sich mit der Katalyse durch Bleitetraäthyl: die Reaktion ist ohnehin so rasch, daß eine Beschleunigung durch die entstehenden Äthylradikale nicht mehr wahrnehmbar ist.

Für den genauen Ablauf der Reaktion ist im Anschluß an den betreffenden Abschnitt über die Hochtemperatur-Chlorierung von Propylen, bzw. von Isobutylen jeweilen das Formelbild, das alle beobachteten Erscheinungen erklärt, wiedergegeben.

Ueber die bei der Substitution entwickelte Wärmetönung liegen keine genauen Angaben vor, welche eine direkte Berechnung ermöglichen würden. Es kann jedoch aus den Wärmetönungen der Chlorsubstitution in Methan (23,9 Cal/Mol), Aethylen (24,1 Cal/Mol) und Aethan (26,8 Cal/Mol) auf eine bei der substituierenden Chlorierung von Propylen freiwerdende Wärmemenge von annähernd 26 Cal/Mol geschlossen werden.

75 J. org. Chem. 5, 472 (1940).

Experimenteller Teil

I. Rohstoffe

a. Chlor

Das zur Chlorierung der Olefine verwendete Chlor war das handelsübliche, in Flaschen verflüssigte Produkt der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel. Es wurde ohne weitere Reinigung direkt verwendet.

b. Propylen

Dieses Olefin wurde durch katalytische Wasserabspaltung aus Isopropylalkohol erzeugt. Isopropylalkohol wurde auf die als Katalysator dienenden unglasierten Tonscherben (Siedesteinchen) getropft, nachdem diese auf die Reaktionstemperatur von 450—480° erhitzt worden waren. Der Reaktionsraum bestand aus einem elektrisch geheizten Supremax-Glasrohr, das Zuführungsrohr für den Isopropylalkohol aus Quarzglas. Das aus dem Reaktionsraum tretende Propylen-Wasserdampf-Gemisch wurde gekühlt, das Wasser abgetrennt und das Propylen in einen Gasometer geleitet.

Die Ausbeute an Propylen, auf verwendeten Isopropylalkohol berechnet, schwankte zwischen 85 und 90%. Der Reaktionsraum hatte ein Volumen von 120 ccm. Der Durchsatz der Apparatur an zu entwässerndem Isopropylalkohol betrug in der Stunde ca. 100 g, entsprechend einer stündlichen Erzeugung von ca. 36 Litern Propylen. Nach der Produktion von 600 bis 700 Litern Propylen ließ jeweils die Aktivität des Katalysators stark nach. Die dafür verantwortliche, auf den Tonscherben ausgeschiedene Kohle wurde durch mehrstündiges Glühen im Luftstrom entfernt, worauf der Katalysator wieder verwendbar war.

Die Reinheit des erhaltenen Propylens schwankte zwischen 96 und 98%. Als Verunreinigungen enthielt es Wasserstoff, Methan, Aethan und Spuren von Kohlenoxyd. Für die meisten Versuche wurde das Gas ohne weitere Reinigung verwendet. Für die ganz ohne Sauerstoff durchgeführten Chlorierungen wurde das Propylen durch Kondensation im Kältegemisch aus Methanol und Kohlen-säureschnee und nachfolgende Verdampfung gereinigt und in einer Reinheit von 99,9% erhalten.

c. Isobutylene

Isobutylene wurde ganz analog wie das Propylen in der gleichen Apparatur durch Entwässerung von Isobutylalkohol dargestellt. Die günstigste Reaktionstemperatur lag gleichfalls um 450°. Die Ausbeuten an Isobutylene auf angewendeten Alkohol berechnet betragen nur rund 70%; der Katalysator wurde rascher unwirksam und es entstanden größere Mengen flüssiger Nebenprodukte, vor allem Diisobutyläther.

Da die Reinheit des anfallenden Gases nur um 90% lag, wurde dasselbe ausnahmslos durch Verflüssigen und Verdampfen gereinigt und konnte dadurch in einer Reinheit von 99 bis 99,5% verwendet werden.

2. Versuchsanordnung und Apparatur

Auf Grund der bisher bekannten Arbeiten auf dem Gebiet der substituierenden Chlorierung von Olefinen (vergl. allgemeinen und theoretischen Teil) müssen an eine zweckentsprechende Apparatur folgende Anforderungen gestellt werden:

- a. In der Reaktionszone soll zur Verhinderung einer Entzündung der Reaktionsteilnehmer eine Strömungsgeschwindigkeit herrschen, die größer ist als die Zündgeschwindigkeit des Gasgemisches.
- b. Die Vermischung von Chlor und Olefin muß bei hoher Temperatur erfolgen, um zu verhindern, daß während des Aufheizens der Reaktionsteilnehmer bereits die unerwünschte Addition von Chlor an das Olefin erfolgt.
- c. Es muß ein großer Ueberschuß an Olefin gegenüber Chlor angewendet oder ein inertes Verdünnungsgas zugesetzt werden können.
- d. Die Berührungszeit von gebildetem Chlorolefin und der zugleich entstandenen Salzsäure muß kurz sein, um sekundäre Anlagerungen zu vermeiden oder doch auf ein Minimum zu beschränken.
- e. Die gebildete Salzsäure muß laufend aus der Apparatur entfernt und überdies mengenmäßig erfaßt werden können.
- f. Trotz der hohen Gasgeschwindigkeiten müssen die leichtflüchtigen Reaktionsprodukte quantitativ kondensiert werden können.

Nach längeren Versuchen gelang es, eine Apparatur zu entwickeln, welche diese Forderungen erfüllte und ein befriedigendes Arbeiten ermöglichte.

Der Aufbau des ganzen Systems ist aus Fig. 1 ersichtlich. Um länger dauernde Versuche mit den erforderlichen hohen Strömungsgeschwindigkeiten durchführen zu können, wurde ein Kreislauf-System gewählt, in welchem der Ueberschuß an Olefin oder das Verdünnungsgas nach dem Auswaschen der Salzsäure und Trocknen des Gases wieder verwendet werden konnte.

Die Materialien der Apparatur bestanden fast ausschließlich aus Glas. Verbindungen wurden normalerweise mittels Gummischlauchstücken hergestellt, die allein genügend dicht waren. Der Anschluß des Rohres, der die Reaktionskammer mit dem Kühler verband, konnte allerdings infolge der hohen darin auftretenden Temperaturen nicht aus Gummi hergestellt werden. Es gelang, eine für drei bis vier Versuche genügend dichte und zugleich vollkommen temperaturbeständige Verbindung aus Asbestpulver und Wasserglas herzustellen.

Im Verlaufe dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Typen von Reaktionskammern ausprobiert, die in den Fig. 2 und 3 dargestellt sind.

Die Reaktionskammer No. 1 bestand aus zwei Teilen. Der obere Teil mit separater Heizwicklung diente lediglich zur Vorwärmung des Kreislaufgases mit dem zugesetzten Olefin. Diese Wicklung war sehr eng, damit die Gase innert der kurzen Zeit, die sie zum Durchströmen des Vorwärmeraumes benötigten, die erforderlichen hohen Temperaturen erreichten.

Durch einen seitlichen Ansatz strömte unterhalb des Thermometers der Vorwärmzone das kalte Chlor in den erhitzten Gasstrom. An dieser Stelle trat bei vielen Versuchen eine Flamme auf, die zu vollständiger Verrußung der eigentlichen Reaktionskammer und des anschließenden Kondensationssystems führte. Obwohl die Reaktion der Chlorierung exotherm verläuft, mußte der Reaktionsraum selbst ebenfalls mit einer Heizwicklung versehen werden, da die Wärmeverluste dieser kleinen Apparatur groß waren.

Ein Thermolement, das von unten durch den Rußabscheider in die Reaktionskammer eingeführt war, ermöglichte die Kontrolle der Temperatur in dieser Zone.

Die heißen Gase traten darauf in den erwähnten Rußabscheider ein, der aus einem mit Glaswolle gefüllten Glasgefäß von 250 ccm Rauminhalt bestand. Dieser Rußabscheider hatte den Nachteil, daß die gebildeten Chlorolefine mit der Salzsäure längere Zeit in Berührung standen.

Die Reaktionskammer No. II (Fig. 3) trug wiederum oben einen Vorwärmer für den Olefinstrom. Mittels eines dünnen Rohres wurde das Chlor ebenfalls durch diese Zone eingeführt, wodurch es bei seiner kleinen Strömungsgeschwindigkeit die gleiche Temperatur annehmen konnte, die der Olefinstrom erreichte. 16 cm unterhalb der Olefinzuleitung verengte sich das Glasrohr. Die zwei verschiedenen Durchmesser waren so berechnet, daß der freie Querschnitt im Vorwärmeraum (abzüglich Thermometer und Chlorzuleitung) gleich groß war wie in der anschließenden Reaktionszone. Dadurch wurden Aenderungen der Strömungsgeschwindigkeit mit ihren Wirbeln vermieden. An der verengten Stelle waren im entsprechend gebogenen Chlor-Zuführungsrohr vier feine Oeffnungen angebracht, die für eine gleichmäßige Verteilung des Chlorstromes sorgten. Bei dieser Ausführung war die Wärmeisolation stark verbessert, was in merklich kleinerem Stromverbrauch zum Ausdruck kam. Bei Versuchen mit Vorwärme-Temperaturen von 450° und darüber konnte zeitweise die erforderliche hohe Temperatur im Reaktionsgefäß ohne äußere Wärmezufuhr aufrecht erhalten werden.

Auch bei dieser Konstruktion ermöglichte in der Vorwärmezone ein Thermometer, in der Reaktionszone ein Thermoelement die Kontrolle der Temperaturen.

Das Material beider Reaktionskammern bestand aus dem wärmebeständigen Jena'er Supremax-Glas, das die hohen thermischen Beanspruchungen, besonders in der stark beheizten Vorwärmezone, ohne weiteres ertrug.

Es ist zu beachten, daß Thermometer und Thermolemente die Gefäßwände nie berührten, somit keine Wand-, sondern Gas-temperaturen gemessen wurden.

Da die neue Ausführung, wie sie in Reaktionskammer II vorlag, nie mehr zu Flammenbildung Anlaß gab, wurde der Rußabscheider weggelassen (Fig. 1). Zwischen Reaktionsraum und Kühler verminderte sich dadurch das Volumen der Apparatur um 267 ccm, oder um 90%.

3. Der Versuchsverlauf

Um störungsfreie und reproduzierbare Versuche durchzuführen, mußten Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur und Mischungsverhältnis von Olefin und Chlor sorgfältig konstant gehalten werden. Auch das Ausbleiben der bereits erwähnten Flammenbildung hing

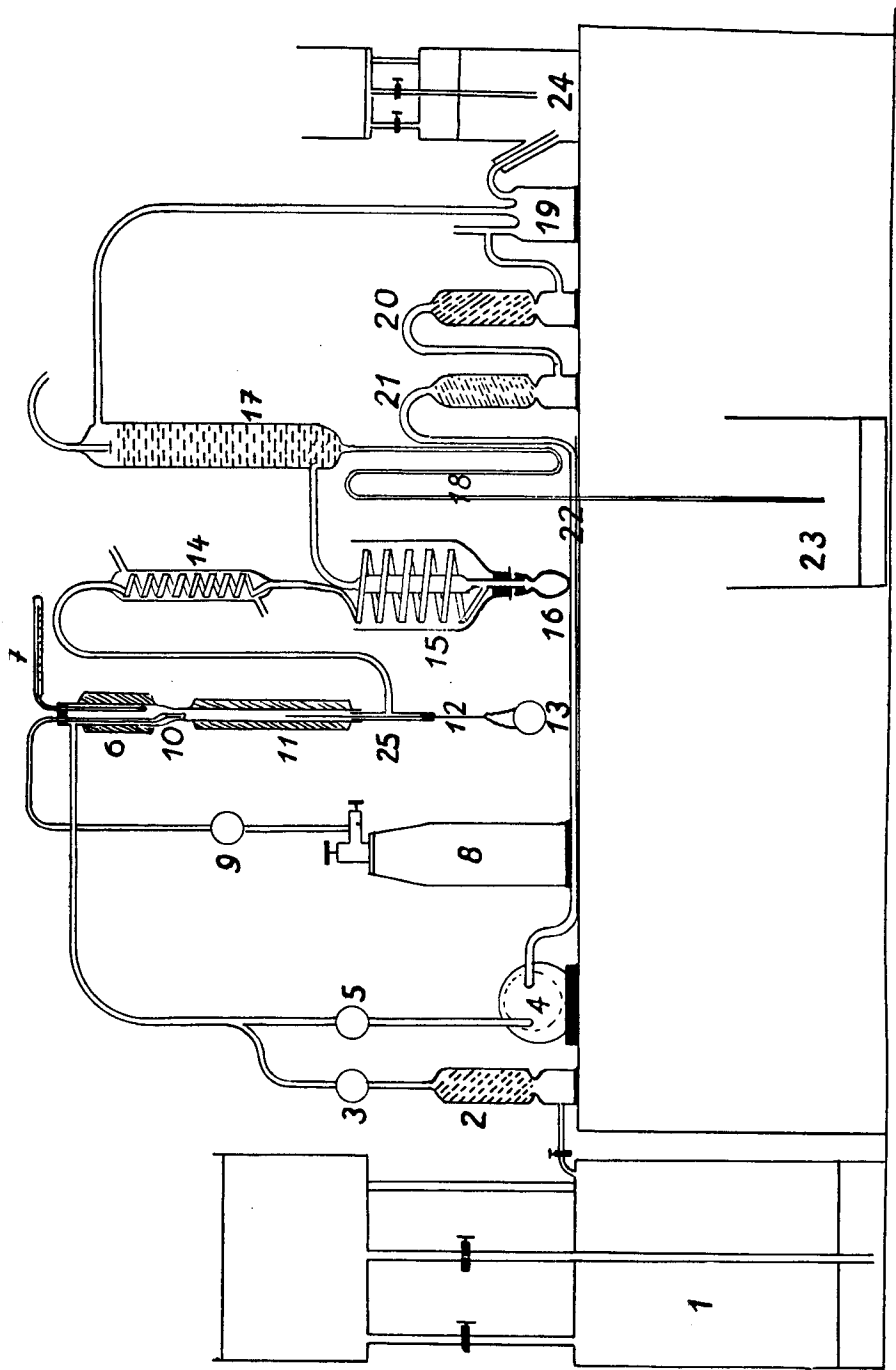


Fig. 1

Legende zur Skizze der Apparatur

(Fig. 1)

- 1 *Vorrats-Gasometer für Olefin (50 Liter Inhalt)*
- 2 *Trockenturm für Olefin, mit Calciumchlorid gefüllt*
- 3 *Strömungsmesser für Olefin*
- 4 *Gasdichte Exzenter-Kreislaufpumpe aus V_2A -Stahl*
- 5 *Strömungsmesser für Kreislaufgas*
- 6 *Vorwärme-Ofen für Olefin und Chlor*
- 7 *Stickstoff-Thermometer (bis 500°)*
- 8 *Chlorflasche*
- 9 *Strömungsmesser für Chlor*
- 10 *Chlordüse*
- 11 *elektrisch geheiztes Reaktionsgefäß*
- 12 *Thermoelement für die Reaktionskammer*
- 13 *Millivoltmeter*
- 14 *Wasserkühler*
- 15 *Tiefkühlanlage*
- 16 *Sammelgefäß für flüssige Reaktionsprodukte*
- 17 *Kolonne mit Raschigringen zum Auswaschen der Salzsäure*
- 18 *Ablaufsyphon für wässrige Salzsäure, zugleich Druckmesser für den Innendruck der Apparatur*
- 19 *Woulffsche Flasche, mit Stickstoff-Zuleitungsstutzen*
- 20 *Trockenturm für Kreislaufgase, mit Calciumchlorid gefüllt*
- 21 *Turm mit Natronkalk zum Entfernen restlicher Salzsäure*
- 22 *Gasrückleitung zur Kreislaufpumpe*
- 23 *Sammelgefäß für wässrige Salzsäure*
- 24 *Ueberschuß-Gasometer*
- 25 *An Stelle dieses T-Rohrs trat bei Verwendung der Reaktionskammer I der Rußfänger, der mit Glaswolle gefüllt wurde*

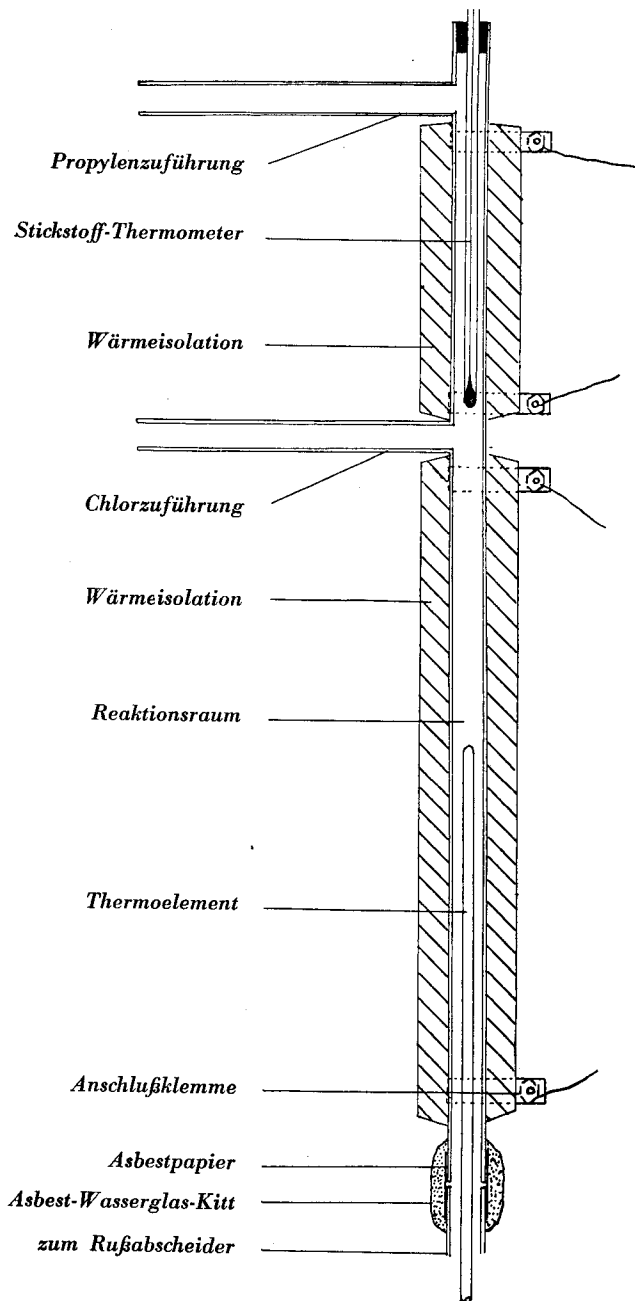


Fig. 2

Reaktionskammer No. I

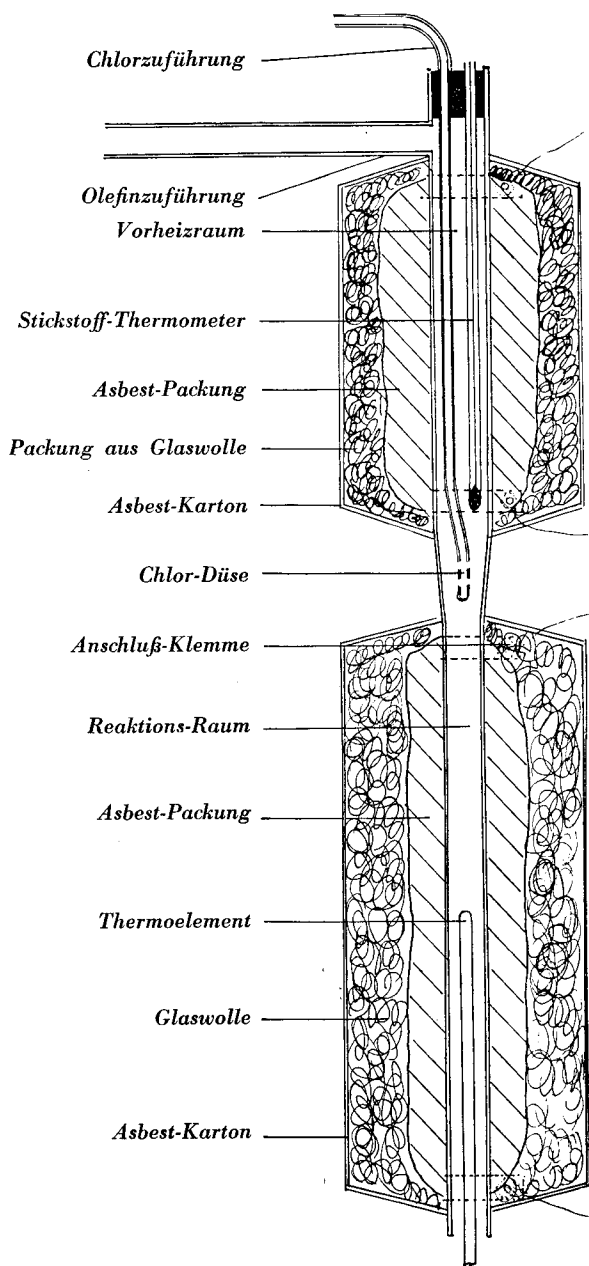


Fig. 3

Reaktionskammer No. II

weitgehend von diesen Faktoren ab. Schon sehr kurze Stromschwankungen im Netz bewirkten durch Abfallen der Strömungsgeschwindigkeit meist Entzündung des reagierenden Gasgemisches. Es gelang nach einiger Erfahrung mit der Apparatur, Versuche bis auf Abweichungen von 1 bis 2% zu reproduzieren.

Um bei den hohen Strömungsgeschwindigkeiten, die je nach der Umdrehungszahl der Pumpe zwischen 6 und 15 m/sec im Rohrsystem schwankten, die Kondensation der Endprodukte quantitativ zu erreichen, mußte in der Tiefkühlanlage (15 in Fig. 1) eine um rund 80° unter dem Siedepunkt der tiefst siedenden Substanz liegende Temperatur eingestellt werden. Diese tiefen Temperaturen wurden durch Eintragen von fester Kohlensäure in Methylalkohol erzeugt. Zudem erweiterte sich die Tiefkühlspirale in ihrem aufsteigenden Teil stark, um dort die Strömungsgeschwindigkeit zu vermindern und ein Mitreißen von Tröpfchen zu vermeiden.

Interessant ist die Beobachtung, daß eine störungsfreie Chlorierung immer nur dann auftrat, wenn der Reaktionsraum mit einer dünnen Schicht Glanzkohle überzogen war, eine Feststellung, die unter anderen auch *Hass, McBee* und *Weber*⁷⁶ gemacht hatten. Diese Kohleschicht entstand, wenn das Reaktionsrohr gereinigt worden war, etwa fünf Minuten nach Beginn der Reaktion. Um die Entzündung der Reaktionsteilnehmer bis zur Ausbildung dieser Schicht zu vermeiden, mußte die Temperatur unterhalb 350° gehalten werden. Aus diesem Grund wurde die Reaktionskammer nur gereinigt, wenn dies unbedingt erforderlich war, so z.B. nach Versuchen mit Flammenbildung, bei welchen das Rohr stark verußte. Nach ca. 12 Stunden totaler Betriebsdauer begann die sehr dünne Kohleschicht teilweise abzublättern; sie wurde in diesem Falle abgekratzt und vor dem nächsten Versuch wieder neu erzeugt.

Die Dauer der einzelnen Versuche betrug meist 30 bis 45 Minuten. Auch ein zwei Stunden dauernder Versuch konnte ganz störungsfrei durchgeführt werden. Die Menge der anfallenden Reaktionsprodukte schwankte je nach der Versuchsdauer zwischen 47 und 75 g, welche Mengen genügten, um die fraktionierte Destillation mit hinreichender Genauigkeit durchzuführen.

Beschreibung eines Versuchs

Vor Beginn eines Versuchs wurden nach einer Dichtigkeitskontrolle der Anlage folgende Feststellungen gemacht:

76 *Ind. Eng. Chem.* 28, 333 (1936).

1. Inhalt des Vorratsgasometers in Litern,
2. Druck im Vorratsgasometer in cm Wassersäule,
3. Olefingehalt des Gases im Vorratsgasometer,
4. Gewicht der Chlorbombe,
5. Inhalt des Ueberschuß-Gasometers,
6. Druck im Ueberschuß-Gasometer in cm Wassersäule.

Aus den Angaben 1, 2 und 3 wurde der Inhalt des Vorratsgasometers an Propylen bzw. Isobutylen in Grammen berechnet.

Anschließend an diese Ermittlungen wurde die Apparatur mit Stickstoff (in einigen Einzelfällen mit Propylen oder Isobutylen) gefüllt und die Kreislaufpumpe mit gewünschter Fördermenge in Betrieb gesetzt. Die elektrischen Widerstandsheizungen an Vorwärmer und Reaktionskammer wurden eingeschaltet, Kühler und Salzsäure-Absorptionsturm mit Wasser beschickt. Durch langsames Eintragen fester Kohlensäure in technischen Methylalkohol wurde in der Tiefkühlanlage eine Temperatur von -35 bis -40° erzeugt.

Wenn die erforderliche Vorwärme- und Reaktions-Temperatur erreicht war, wurde das Olefin mit gewünschter Strömungsgeschwindigkeit in die Apparatur geleitet. Der nun entstehende Ueberdruck entwich in den Ueberschuß-Gasometer. Sofort wurde nun der Chlorstrom eingestellt und zwar gleich stark wie der Olefinstrom. Nach einer Induktionsperiode von wenigen Sekunden kam die Substitutionsreaktion in Gang, was am Auftreten von weißen Salzsäurenebeln zwischen Tiefkühler und Salzsäure-Waschturm ersichtlich war. Der Ablaufsyphon des Waschturms hatte neben seiner Hauptaufgabe eine wichtige Nebenfunktion, welche darin bestand, den Druck in der Apparatur laufend anzuzeigen. Stieg der Druck, so mußte mehr Chlor oder weniger Olefin in die Apparatur eingeleitet werden, sank er, so war der Chlorstrom im Verhältnis zur Olefinzufuhr zu groß. Die dadurch ausgeübte Kontrolle, die bedeutend genauer war als die Ausschläge der Strömungsmesser, ermöglichte es, gerade die Menge Chlor einzuleiten, die bei der Versuchstemperatur reagierte. Dadurch wurde jeder Ueberschuß an Chlor, der zu nachträglicher Anlagerung an die Doppelbindung des Chlorolefins hätte führen können, vermieden. Es konnte auch bei keinem Versuch weder im Kreislaufsystem noch im Waschwasser aus der Salzsäureabsorbition jemals eine Spur Chlor nachgewiesen werden.

Während des Versuchs wurden alle fünf Minuten die Temperaturen in der Vorwärme- und Reaktionszone abgelesen und eventuell nötige Veränderungen am Heizstrom sofort vorgenommen.

Die Tiefkühlanlage wurde durch weiteres Eintragen fester Kohlen-
säure auf der erforderlichen tiefen Temperatur gehalten.

Nach Beendigung des Versuchs wurden wiederum folgende
Feststellungen gemacht:

1. Inhalt des Vorrats-Gasometers in Litern,
2. Druck auf dem Vorrats-Gasometer in cm Wassersäule,
3. Gewicht der Chlorbombe,
4. Inhalt des Ueberschuß-Gasometers in Litern,
5. Druck im Ueberschuß-Gasometer in cm Wassersäule,
6. Menge des Waschwassers aus der Salzsäure-Waschkolonne,
7. Menge der gebildeten Salzsäure durch Titration eines ali-
quoten Teils des Waschwassers mit 0,1 n-Natronlauge auf
Methylorange. Da zum Auswaschen der Salzsäure Leitungswasser
verwendet wurde, mußte pro 50 ccm Waschwasser ein Zuschlag von 2,4 ccm 0,1 n-Natronlauge für die Härte
gemacht werden.
8. Gewicht der flüssigen Reaktionsprodukte.

Aus den Angaben 1 und 2 konnte wiederum der noch im Vorrats-
Gasometer verbliebene Teil des Ausgangsgases in Grammen
berechnet werden; aus der Differenz mit der vor dem Versuch
ermittelten Zahl ergab sich der Verbrauch an Olefin. Die Abnahme
des Gewichtes der Chlorbombe ergab den Chlorverbrauch. Aus
diesem und der erhaltenen Salzsäure konnte ermittelt werden,
wie viele Prozente des eingeführten Chlors substituierend und
wieviele addierend reagiert hatten.

Aus den während des Versuchs periodisch abgelesenen Tem-
peraturen in Vorwärme- und Reaktions-Zone wurde das Mittel
als Versuchstemperatur genommen und darauf geachtet, daß
während des Versuches selbst keine größeren Temperaturschwun-
gungen als $\pm 5^{\circ}$ auftraten.

Theoretisch sollte das Gewicht von
verbrauchtem Olefin
+verbrauchtem Chlor
- entstandener Salzsäure

dem Gewicht der erhaltenen Reaktionsprodukte entsprechen. Dies
traf nie ganz zu, da kleine Verluste an Dichtungen der Apparatur
nicht ganz auszuschließen waren. Immerhin wurden 96 bis 98 %
der theoretisch zu erwartenden Reaktionsprodukte erhalten. Für
die analytische Berechnung wurde die erhaltene Menge Reaktions-
produkt dann als 100 % gesetzt.

Das Sammelgefäß für die flüssigen Reaktionsprodukte diente
zugleich dazu, diese nach erfolgter Wägung daraus abzudestillieren.

Dadurch konnte ein Umgießen der zum Teil sehr flüchtigen Reaktionsprodukte, welches zu großen Verlusten geführt hätte, vermieden werden.

Explosionen konnten während der ganzen Dauer der Versuche nicht beobachtet werden. Wenn Störungen eintraten, so brannte lediglich das Reaktionsgemisch mit sehr heller, stark rußender Flamme an der Stelle, an welcher das Chlor eingeleitet wurde. Wie bereits erwähnt, traten diese Störungen bei der ersten Ausführung der Reaktionskammer wiederholt auf, dagegen nie bei der neuen Anordnung.

4. Analyse

Bei der Chlorierung von Propylen und Isobutylen bei hohen Temperaturen könnten, wenn sekundäre Anlagerungsreaktionen der Salzsäure an die Chlorolefine berücksichtigt werden, folgende Reaktionsprodukte entstehen:

a. Propylen-Chlorierung

Stoff	Siedepunkt	Dichte	$n_D^{20^\circ}$
2-Chlor-Propen (1)	23 °		
1-Chlor-Propen (1)	36 °		
2-Chlor-Propan	36 °		
3-Chlor-Propen (1) (Allylchlorid)	45 °	0,9379	1,4154
1-Chlor-Propan	46 °	0,8898	1,3885
2,2-Dichlor-Propan	70 °		
1,2-Dichlor-Propen (1)	75 °		
3,3-Dichlor-Propen (1)	84 °		
1,1-Dichlor-Propan	86 °		
2,3-Dichlor-Propen (1)	94 °	1,229	1,4603
1,2-Dichlor-Propan	97 °	1,1593	1,4388
1,3-Dichlor-Propen (1)	106 °		
1,3-Dichlor-Propan	119 °		
Trichloride	über 123 °		

b. Isobutylen-Chlorierung

Nach früheren Arbeiten und eigenen Versuchen entstehen:			
Stoff	Siedepunkt	Dichte	$n_D^{20^\circ}$
2-Chlor-2-Methyl-Propan	51 °	0,8410	1,386
1-Chlor-2-Methyl-Propen (1)	68 °	0,9186	1,4221
1-Chlor-2-Methyl-Propen (2)	72 °	0,9257	1,4276
1,2-Dichlor-2-Methyl-Propan	108 °	1,089	1,4368
1,3-Dichlor-2-Methyl-Propen (1)	130-135 °	1,167	
2-Chlormethyl-3-Chlor-Propen (1)			

Die erste Trennung der meist wasserklaren und wasserfreien, leichtflüchtigen Reaktionsprodukte erfolgte durch fraktionierte Destillation in der in Fig. 4 dargestellten Kolonne. Diese Kolonne hatte bei großer Steighöhe der Dämpfe ein sehr kleines Volumen, wodurch bewirkt wurde, daß die Trennung in Einzelfractionen fast quantitativ durchgeführt werden konnte.

Durch langsames und gleichmäßiges Steigern der Temperatur des zum Heizen verwendeten Schwefelsäurebades und durch jeweilige Kühlung des Mantels M mit Luft am Ende einer Fraktion war es möglich, Substanzen mit einem Unterschied des Siedepunktes von 8 bis 10° sauber zu trennen. Da die Siedepunkte der verschiedenen erhaltenen Substanzen sehr nahe beisammen liegen, war es unmöglich, das Reaktionsgemisch allein durch fraktionierte Destillation zu trennen. Es mußte deshalb eine Methode gefunden werden, welche die Zusammensetzung der Fraktionen zu ermitteln gestattete.

Da bei der Chlorierung von Propylen die Fraktionen immer aus einem gesättigten und einem ungesättigten Chlorkohlenwasserstoff bestanden, schien die Ermittlung der Bromzahl für die ungesättigten Körper die gegebene Methode für die Gehaltsbestimmung dieser Fraktionen zu sein. Sie erwies sich jedoch als ungeeignet, da Brom in Verbindungen des vorliegenden Typus nicht allein die Doppelbindung absättigt, sondern auch substituierend wirkt, welche Tatsache bereits *Groll und Hearne*⁷⁷⁾ beobachtet hatten.

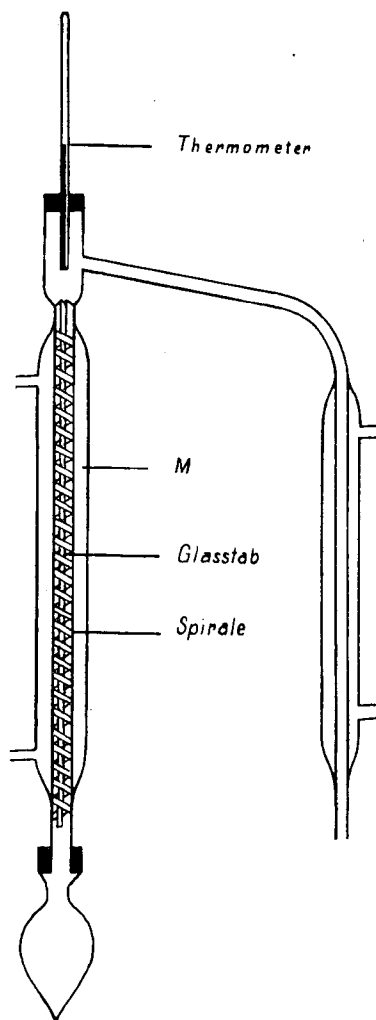


Fig. 4

Fraktionierkolonne

77 Ind. Eng. Chem. 31, 1535 (1939).

Dagegen gestattet die Bestimmung der Brechungsindices, die bei der sorgfältig durchgeführten fraktionierten Destillation entstehenden binären Gemische auf ihren Gehalt an den Komponenten zu untersuchen.

Hat nämlich die Substanz A einen Brechungsindex n_a , die Substanz B einen solchen n_b , so kann die Zusammensetzung eines Gemisches von A und B, wenn sein Brechungsindex n_{ab} bestimmt ist, wie folgt berechnet werden:

$$n_{ab} = \frac{\text{Vol.}\% \text{ A} \cdot n_a + \text{Vol.}\% \text{ B} \cdot n_b}{100}$$

$$\text{Vol.}\% \text{ B} = 100 - \text{Vol.}\% \text{ A}$$

$$n_{ab} = \frac{\text{Vol.}\% \text{ A} (n_a - n_b) + 100 n_b}{100}$$

$$\text{Vol.}\% \text{ A} = 100 \frac{n_{ab} - n_b}{n_a - n_b}$$

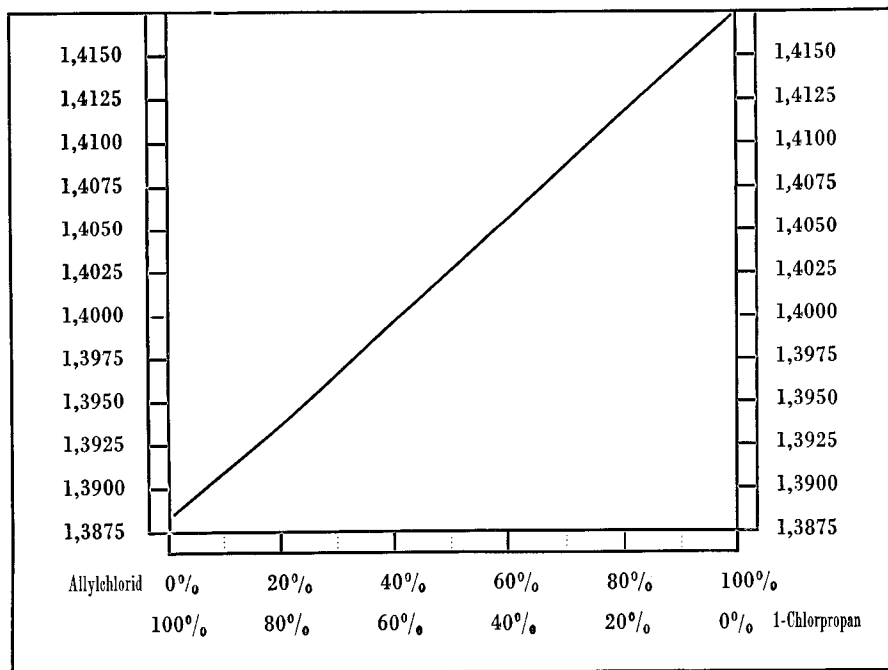


Fig. 5

Brechungsindices von Gemischen aus Allylchlorid und 1-Chlor-Propan

Einfacher noch läßt sich die Zusammensetzung der Gemische aus einer graphischen Darstellung ablesen, wenn auf der Abszisse die Volumenprocente von 0 bis 100 und auf der Ordinate die Brechungsindices aufgetragen werden. Fig. 5 stellt diese Kurve für Allylchlorid und 1-Chlor-Propan dar.

Streng genommen sind diese Kurven nur für Volumenprocente gültig. Durch Mischen reiner Stoffe und Bestimmung der Brechungsindices der Gemische wurde jedoch festgestellt, daß die Abweichungen für Gewichtsprocente so klein sind, daß der Fehler nicht ins Gewicht fällt. Er beträgt bei keinem der untersuchten Stoffgemische mehr als 2% an der Stelle, an der die Kurven für Volumen- und Gewichtsprocente am weitesten von einander entfernt sind.

Bei der Destillation der Reaktionsprodukte aus der Chlorierung von Propylen wurden folgende Fraktionen erhalten:

Siedeintervall	Zusammensetzung
23°	2-Chlor-Propen (1)
44—45°	Allylchlorid (kein 1-Chlor-Propan)
94—98°	2,3-Dichlor-Propen (1) und 1,2-Dichlor-Propan
Rückstand	annähernd $C_3H_6Cl_2$

Die sehr kleinen Mengen Destillationsrückstand gestatteten es nicht, für jeden Versuch die Zusammensetzung dieser Produkte festzustellen. Die Rückstände wurden daher nach Bestimmung des Brechungsindex vereinigt und zuletzt untersucht.

Es stellte sich heraus, daß eine genaue Fraktionierung nicht möglich war. Abgesehen von geringen Mengen 1,2-Dichlor-Propan, die isoliert werden konnten, war kein konstanter Siedepunkt mehr feststellbar. Die Elementaranalyse, die zur weiteren Ermittlung der Zusammensetzung vorgenommen wurde, ergab ähnliche Werte, wie sie für Dichlorpropan gefunden wurden:

Ber.: C 31,89%, H 5,35%, Cl 62,76%
 Gef.: C 31,45%, H 5,03%, Cl 58,42%.

Es ist wahrscheinlich, daß es sich bei diesem Rückstand ursprünglich um 1,2-Dichlor-Propan handelte, das teilweise während der Destillation Salzsäure abgespalten und dann polymerisiert hatte.

Gegen Schluß jeder Destillation war nämlich immer das Auftreten von Salzsäuredämpfen feststellbar.

Auch die andern, gut isolierbaren Körper wurden auf ihre Zusammensetzung durch Elementaranalyse geprüft, so z. B. das 1,2-Dichlor-Propan:

Ber.: C 31,89%, H 5,35%, Cl 62,76%
 Gef.: C 31,99%, H 5,36%, Cl 62,69%

Die Reaktionsprodukte aus der Chlorierung des Isobutylens setzten sich aus folgenden Fraktionen zusammen:

Siedeintervall	Zusammensetzung
bis 30°	gelöstes Isobutylen, in Einzelfällen auch Butadien(1,3)
50—51°	2-Chlor-2-Methyl-Propan (nur Spuren)
65—72°	1-Chlor-2-Methyl-Propen(1) und 1-Chlor-2-Methyl-Propen(2)
bis 108°	wenig 1-Chlor-2-Methyl-Propen(2) und 1,2-Dichlor-2-Methyl-Propan
Rückstand	annähernd C ₄ H ₆ Cl ₂

Bei den Rückständen aus der Destillation der Reaktionsprodukte, die bei der Chlorierung des Isobutylens erhalten wurden, gilt annähernd dasselbe wie bei der Propylenchlorierung. Die Mengen anfallenden Rückstandes waren jedoch größer. Die Zusammensetzung, die durch Elementaranalyse ermittelt wurde, ergab:

Ber. für C₄H₆Cl₂: C 38,43%, H 4,84%, Cl 56,73%
 Gef.: C 41,09%, H 5,67%, Cl 53,65%

Es handelt sich bei diesem Produkt vermutlich um Polymerisate aus 1,2-Dichlor-2-Methyl-Propan und 1,3-Dichlor-2-Methyl-Propen(1), die beide bei der Destillation etwas Chlorwasserstoff abgaben.

Chlorierungsversuche von Isobutylen, die bei Temperaturen über 400° durchgeführt wurden, ergaben bei der Destillation regelmäßig eine Fraktion, die bis 30° siedete. Um diese Produkte zu identifizieren, wurden sie bromiert. Es wurde ein festes Bromid erhalten, das sich als das höherschmelzende Tetrabromid des Butadiens(1,3) erwies.

Ber. für $C_4H_6Br_4$: C 12,85 %, H 1,63 %, Br 85,53 %
Gef. : C 12,91 %, H 1,75 %, Br 85,33 %
Schmelzpunkt: 117°.

Dieses hochschmelzende Tetrabromid des Butadiens(1,3) entsteht etwa in gleicher Menge wie sein tiefschmelzendes Isomeres bei der Bromierung von Butadien(1,3) und wurde von *Griner*⁷⁸⁾ und *Thiele*⁷⁹⁾ beschrieben. *Noyes*⁸⁰⁾ erwähnt Butadien(1,3) als Zersetzungsprodukt des Isobutylens bei hohen Temperaturen. Eine geringfügige Zersetzung konnte bei einem Versuch bei 550°, bei welchem Isobutylene in der Chlorierungsapparatur erhitzt wurde, festgestellt werden. Die viel stärkere Zersetzung während der Chlorierung bei tieferen Temperaturen hat ihre Parallele auch bei der Chlorierung der Paraffine, bei welcher als Nebenprodukte Olefine beobachtet werden, trotzdem Pyrolysetemperaturen längst nicht erreicht werden (vergl. Seite 18).

Um festzustellen, ob eine ähnliche Erscheinung auch bei der Chlorierung des Propylens auftritt, wurden die im Ueberschußgasometer und in der Apparatur befindlichen Gase nach Versuchen bei hoher Temperatur untersucht. Es gelang der Nachweis, daß oberhalb 460° regelmäßig Allen $CH_2 = C = CH_2$ gebildet wird.

Durch Einleiten des Olefingemisches in konz. Schwefelsäure und anschließende Destillation mit Wasser konnte Aceton erhalten werden. Diese Reaktion geht jedoch auch mit Allylen vor sich. Die Siedepunkte der in Frage kommenden Olefine

Propylen	- 48°
Allen	- 32°
Allylen	- 23°

ermöglichten jedoch die Feststellung, daß das Aceton aus Allen gebildet worden war. Durch langsames Einleiten der Gase in die auf -30° gekühlte Spirale der Tiefkühlanlage konnte kein flüssiges Kondensat erhalten werden. Wurde jedoch bis auf -45° gekühlt, so wurde ein farbloses Kondensat erhalten, welches Brom in großen Mengen aufnahm und zudem Sublimatlösung fällte. Der Geruch des Bromids war kampferähnlich. Bei -18° erstarrte es und wurde um 0° wieder flüssig. Dadurch war das Auftreten von Allen bei tieferen als Pyrolysetemperaturen erwiesen.

78 Bl (3) 9, 218.

79 A, 308, 339 (1899).

80 J 1888, I, 806.

5. Die Chlorierung von Propylen

Eine Reaktion, wie sie die Hochtemperatur-Chlorierung von Propylen darstellt, wird naturgemäß in ihrem Verlauf von vielen Faktoren beeinflusst. Temperatur, Reaktionszeit, Verdünnungsgase, kleine Zusätze katalytisch wirkender Fremdgase, Abkühlungsgeschwindigkeit und Oberfläche des Reaktionsraumes können unabhängig von einander ihre Einflüsse ausüben.

Die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Versuche bezweckten, die Einflüsse der einzelnen Faktoren festzustellen. Dadurch konnten die für die Lenkung der Reaktion in gewünschter Richtung optimalen Bedingungen ermittelt und die bisher höchsten Ausbeuten an Allylchlorid erzielt werden.

Ueberdies gestatteten die gewonnenen Erkenntnisse, ergänzt durch speziell zu diesem Zweck durchgeführte Versuche, Schlüsse über den Mechanismus der Reaktion, die durchlaufenen Zwischenstufen und die Art der Bildung der Nebenprodukte zu ziehen.

a. Der Einfluß des Kreislaufgases auf die Chlorierung

Es bestehen für die Durchführung der Chlorierung in der verwendeten Apparatur folgende zwei Möglichkeiten:

1. Der Gaskreislauf kann vor Beginn des Versuches mit dem zu chlorierenden Olefin gefüllt werden. Während der Reaktion muß dann das verbrauchte Propylen ersetzt werden. Das eingeführte Chlor trifft auf höchste Propylenkonzentration und reagiert heftig.
2. Die Apparatur wird vor Beginn der Chlorierung mit einem inerten Verdünnungs- oder Trägergas, wie z. B. Stickstoff, gefüllt. Chlor und Propylen werden in diesem Fall in gleichen Mengen während des Versuchs zugeführt. Das Chlor trifft demnach mit einem Stickstoffstrom zusammen, der nur die zur Reaktion nötige Menge Propylen mitführt. Die Reaktion ist dabei weniger heftig, die Gefahr der Entzündung wird, besonders bei hohen Temperaturen, kleiner.

Da das Ausspülen und Füllen der Apparatur mit Propylen vor jedem Versuch bedeutende Mengen des Olefins erforderte, war die Feststellung wertvoll, daß am Resultat eines Versuches nichts geändert wird, wenn an Stelle von Propylen Stickstoff als Kreislaufgas verwendet wurde.

Die Versuche wurden mit Kreislauf-Strömungsgeschwindigkeiten von 21 Litern pro Minute (kalt gemessen) durchgeführt. Chlor- und

Propylenzuführen betragen 0,4 Liter pro Minute. Das Propylen war demnach im Falle der Füllung der Apparatur mit Stickstoff im Verhältnis 1:52,5 verdünnt. Die Resultate der bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Versuche gehen aus der Tabelle I hervor; die Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen der Analyse.

Tabelle 1

Chlorierung von reinem Propylen und von Propylen mit 50-fachem Ueberschuß an Stickstoff.

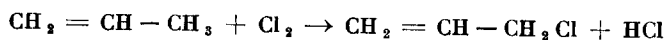
Reaktions-Temp.	Kreislauf-Füllung	Ausbeute auf verwendetes Propylen berechnet, an			
		Allylchlorid	1,2-Dichlorpropan	2,3-Dichlorpropen (1)	Polymerisat
295°	Propylen	8,3 %	82,4 %	—	8,5 %
	Stickstoff	8,1 %	82,7 %	—	8,4 %
425°	Propylen	43,2 %	47,5 %	2,1 %	7,4 %
	Stickstoff	42,2 %	48,9 %	2,5 %	6,6 %
500°	Propylen	70,3 %	15,8 %	4,2 %	7,8 %
	Stickstoff	69,2 %	18,4 %	4,1 %	8,2 %

Die gute Uebereinstimmung der Resultate im Verein mit der fühlbaren Einsparung an Olefin bei Füllung der Apparatur mit Stickstoff führte dazu, daß die weiteren Versuche immer mit diesem Verdünnungsgas durchgeführt wurden. Die Gefahr der Entzündung der Reaktionsteilnehmer war dadurch auch in der zuerst verwendeten Reaktionskammer (Fig. 2) stark verringert.

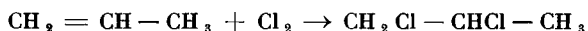
b. der Einfluß der Reaktions-Temperatur

Um festzustellen, in welchem Maße die Tendenz zur Substitution mit steigender Temperatur zunimmt, wurde eine Versuchsreihe in der zuerst verwendeten, in Fig. 2 dargestellten, Reaktionskammer durchgeführt. Die Füllung des Gaskreislaufes bestand aus Stickstoff. Die Strömung des Kreislaufes betrug bei allen Versuchen 21 Liter pro Minute; chloriert wurden in dieser Zeit 0,4 Liter Propylen mit dem gleichen Volumen Chlor.

Entsprechend den angewandten Temperaturen von 245 bis 550° waren bei gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit die Reaktionszeiten im Ofen verschieden. Eine ganz genaue Berechnung dieser Berührungszeiten ist nicht durchführbar, da nicht nur die Reaktion



unter Konstanthaltung des Volumens, sondern auch die zur Volumenverminderung führende Addition des Chlors



vor sich geht. Immerhin ist der Fehler nicht groß, wenn die Reaktionszeit auf Grund der Substitutionsreaktion berechnet wird*). Er wird umso kleiner, je höher die Versuchstemperatur liegt, da dann die Additionsreaktion zurückgedrängt wird. Bei Versuchen zwischen 245 und 550° errechnen sich die Reaktionszeiten zu $\frac{1}{15}$ bis $\frac{1}{24}$ sec.

Die Resultate der durchgeführten Versuche sind aus Tabelle 2 ersichtlich. In dieser Tabelle ist die Zusammensetzung der bei den verschiedenen Reaktionstemperaturen erhaltenen Produkte aufgeführt. Tabelle 3 enthält die Resultate derselben Versuche, umgerechnet auf verbrauchtes Propylen. In Fig. 6 sind die in Tabelle 3 enthaltenen Zahlenwerte graphisch dargestellt.

Aus den Resultaten dieser Versuchsreihe lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen :

1. Mit steigender Temperatur wird mehr Chlor substituiert und weniger addiert. Dadurch steigen die Ausbeuten an Allylchlorid, während diejenigen an 1,2-Dichlorpropan fallen.
2. Bei Temperaturen über 450° treten neben Allylchlorid und 1,2-Dichlorpropan noch 2-Chlor-Propen(1) und 2,3-Dichlor-Propen(1) auf. Gleichzeitig ist im Gaskreislauf und im Ueberschußgasometer Allen nachweisbar (vergl. S. 42.)
3. Die optimale Temperatur für die Substitution bei den angewandten Strömungsgeschwindigkeiten liegt zwischen 500 und 530°. Nachher wird die Pyrolyse stark fühlbar und setzt die Ausbeuten an Allylchlorid herab.
4. Die Menge des nicht genau identifizierbaren Destillationsrückstandes (Polymerisat) bleibt bei allen Versuchstemperaturen annähernd gleich.

*) *Beispiel der Berechnung der Reaktionszeit.*

Bei 20° C (293° abs.) gemessene Strömungsgeschwindigkeiten:

Kreislaufgas	21,0 l/min.
Propylen + Chlor	0,8 l/min.
total	21,8 l/min.
oder	363 ccm/sec.

Bei einer Versuchstemperatur von z. B. 500° C (773° abs.) wird das Gasvolumen größer; es errechnet sich - ideales Verhalten der Gase vorausgesetzt - wie folgt:

$$\frac{\text{Volumen bei } 293^\circ \text{ abs.}}{\text{Volumen bei } 773^\circ \text{ abs.}} = \frac{363 \text{ ccm}}{x \text{ ccm}} ; x = 957 \text{ ccm}$$

Da das Volumen der Reaktionskammer 42 ccm beträgt, erhält man die wirkliche Reaktionszeit folgendermaßen:

$$\frac{\text{Volumen der Reaktionskammer}}{\text{pro sec durchströmendes Gasvolumen}} = \frac{42}{957} = 1/22,7 \text{ Sekunde.}$$

Tabelle 2

Chlorierung von Propylen.

Zusammensetzung der Reaktionsprodukte bei verschiedenen Versuchstemperaturen.

Reaktions- Temperatur	Zusammensetzung der Reaktionsprodukte:				
	Allylchlorid	1,2-Dichlor- Propan	2,3-Dichlor- Propen(1)	2-Chlor- Propen(1)	Polymerisat
245 °	1,7 %	90,0 %	—	—	7,5 %
295 °	8,1 %	82,7 %	—	—	8,4 %
347 °	17,5 %	73,9 %	—	—	8,5 %
370 °	27,1 %	65,8 %	—	—	7,2 %
385 °	35,3 %	56,6 %	—	—	8,1 %
425 °	42,2 %	48,9 %	—	—	6,6 %
445 °	51,0 %	38,2 %	Spur	Spur	8,5 %
470 °	67,4 %	21,7 %	3,8 %	Spur	7,2 %
483 °	70,0 %	13,5 %	4,8 %	Spur	10,8 %
500 °	69,2 %	18,4 %	4,1 %	ca. 1 %	8,2 %
505 °	74,6 %	13,8 %	3,9 %	ca. 1 %	7,6 %
511 °	79,6 %	12,0 %	2,8 %	ca. 3 %	5,6 %
530 °	79,0 %	11,4 %	2,1 %	ca. 3 %	7,9 %
550 °	74,2 %	15,8 %	3,4 %	ca. 3 %	7,1 %

Tabelle 3

Chlorierung von Propylen.

Anteil der Reaktionsprodukte, bezogen auf verbrauchtes Propylen, bei verschiedenen Versuchstemperaturen (Propylenbilanz).

Reaktions- Temperatur	Ausbeute auf verwendetes Propylen berechnet, an:				
	Allylchlorid	1,2-Dichlor- Propan	2,3-Dichlor- Propen(1)	2-Chlor- Propen(1)	Polymerisat
245 °	2,5 %	90,8 %	—	—	7,4 %
295 °	11,5 %	80,5 %	—	—	8,0 %
347 °	23,9 %	68,3 %	—	—	7,8 %
370 °	35,4 %	58,2 %	—	—	6,4 %
385 °	44,6 %	48,4 %	—	—	6,9 %
425 °	51,7 %	40,7 %	—	—	5,5 %
445 °	61,7 %	31,3 %	Spur	Spur	7,1 %
470 °	75,2 %	16,5 %	2,9 %	Spur	5,4 %
483 °	77,4 %	10,1 %	3,7 %	Spur	8,8 %
500 °	76,8 %	13,8 %	3,1 %	ca. 1 %	6,1 %
505 °	81,6 %	10,0 %	2,9 %	ca. 1 %	5,5 %
511 °	85,2 %	8,7 %	2,1 %	ca. 1 %	4,0 %
530 °	84,8 %	7,9 %	1,6 %	ca. 3 %	5,8 %
550 °	80,7 %	11,7 %	2,4 %	ca. 3 %	5,2 %

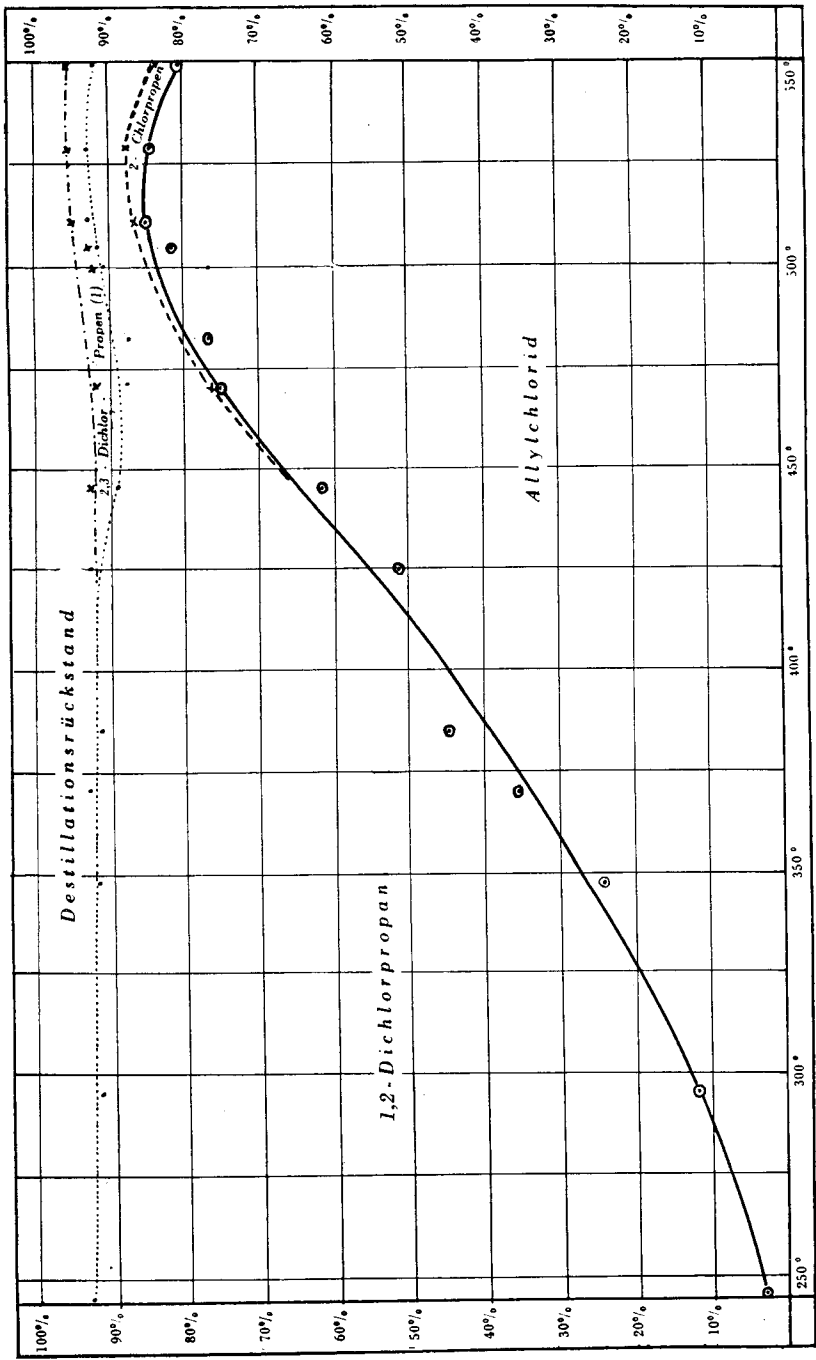


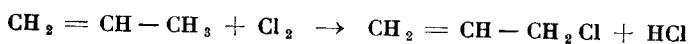
Fig. 6 Chlorierung von Propylen bei Temperaturen von 245 bis 550° (Ausbeuten auf verwendetes Propylen berechnet).

Die Resultate dieser Versuche sind insofern nicht erstaunlich, als ganz allgemein Olefine bei hoher Temperatur beständiger sind als Paraffine. Diese Tatsache gilt auch für die Chlorderivate dieser Körper. Bei hohen Temperaturen besteht deshalb die Neigung zur Bildung ungesättigter Chlorderivate an Stelle der gesättigten.

Die Entstehung der bei 450° und darüber beobachteten Nebenprodukte wird im Abschnitt über den Reaktionsverlauf aus dem angenommenen Reaktionsmechanismus zwanglos erklärt.

c. Die Chlorsubstitution

Entsprechend der Gleichung



entsteht für jedes Molekül Allylchlorid ein Molekül Chlorwasserstoff. Aus dem Chlorverbrauch während eines Versuchs und der anschließend an diesen erfolgten Bestimmung der gebildeten Salzsäure ließ sich berechnen, wieviele Prozente Chlor substituierend wirkten. Tabelle 4 enthält diese Angaben für die Versuche, die im Abschnitt b über den Einfluß der Temperatur beschrieben sind.

Tabelle 4
Chlorierung von Propylen.
Die Chlorsubstitution bei steigender Temperatur.

Reaktions- Temperatur	substituierendes Chlor	Reaktions- Temperatur	substituierendes Chlor
245°	2,0 %	470°	73,2 %
295°	16,2 %	483°	88,0 %
347°	23,8 %	500°	92,1 %
370°	41,0 %	505°	98,3 %
385°	45,3 %	511°	95,9 %
425°	54,1 %	530°	100,0 %
445°	68,0 %	550°	107,8 %

Fig. 7 enthält die gleichen Resultate in graphischer Darstellung. Besonders bei den hohen Reaktionstemperaturen ist die Produktion von Salzsäure größer, als auf Grund der erhaltenen Mengen Substitutionsprodukte erwartet werden kann. Die Zersetzung, welche sich durch das Auftreten von Allen kennzeichnet, ist der Grund für diese Erscheinung. Wenn sich Propylen zu Allen und 2 H zersetzt, so entstehen 2 Moleküle HCl anstatt nur eines bei der Bildung von Allylchlorid.

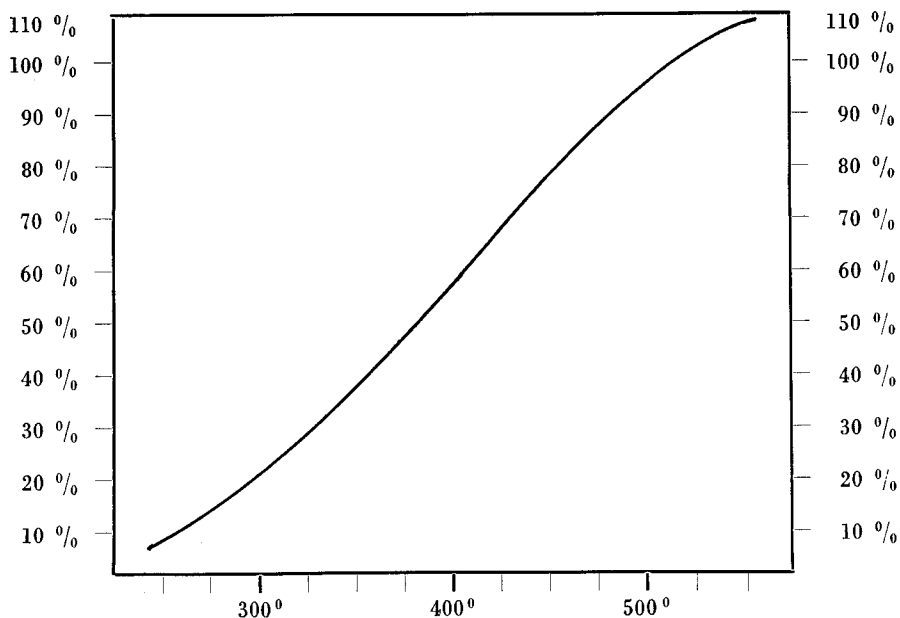


Fig. 7

Chlorierung von Propylen.

Die Chlorsubstitution bei steigender Temperatur.

d. Der Einfluß der Vorwärme-Temperatur

An einigen Versuchen wurde festgestellt, wie sich bei gleichbleibender Reaktionstemperatur verschiedene Vorwärme-Temperaturen auf die Ergebnisse auswirkten. Diese Resultate sind aus Tabelle 5 ersichtlich.

Tabelle 5

Chlorierung von Propylen.

Der Einfluß der Vorwärme-Temperatur.

Vorwärme-Temperatur	Reaktions-Temperatur	Ausbeuten, auf verbrauchtes Propylen berechnet, an				
		Allylchlorid	Dichlorpropan	Dichlorpropen(1)	2-Chlorpropen(1)	Polymerisat
280°	500°	76,8 %	13,8 %	3,1 %	ca. 1 %	6,1 %
350°	500°	78,3 %	10,4 %	2,9 %	ca. 1 %	7,3 %
420°	500°	77,5 %	11,2 %	3,7 %	ca. 1 %	6,7 %
205°	300°	11,5 %	80,5 %	—	—	8,0 %
250°	300°	12,0 %	80,2 %	—	—	7,8 %
295°	300°	10,4 %	83,4 %	—	—	6,2 %

Es konnte festgestellt werden, daß innerhalb ziemlich weiter Grenzen die Temperatur der vorgewärmten Gase auf das Versuchsergebnis keinen merklichen Einfluß hat. Diese Beobachtung spricht dafür, daß die Substitutionsreaktion nicht momentan beim Mischen der Reaktionsteilnehmer stattfindet, sondern erst etwas später, zu einem Zeitpunkt jedenfalls, in welchem die reagierenden Gase bereits die Temperatur angenommen haben, welche vom Thermoelement der Reaktionskammer angezeigt wird.

e. Katalyse mit Bleitetraäthyl

Es läßt sich voraussagen und wurde durch die Experimente verschiedener Autoren bestätigt, daß der Ablauf einer Kettenreaktion beschleunigt werden kann, wenn man während der Reaktion Stoffe beimischt, die bei den Versuchsbedingungen leicht Radikale bilden.

Ein für höhere Temperaturen sehr geeigneter Stoff ist das Bleitetraäthyl, das auch von *Rust* und *Vaughan*⁸¹⁾ bei der Chlorierung der Olefine unterhalb 300° mit Erfolg verwendet wurde. Das Verhältnis zwischen substituierend und addierend wirkendem Chlor wurde durch die Anwendung von Bleitetraäthyl deutlich zu Gunsten der Substitution verschoben. Um diese Verhältnisse auch bei hohen Versuchstemperaturen festzustellen, wurden im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls Versuche mit Bleitetraäthyl-Zusatz ausgeführt.

Die Beimischung des Katalysators geschah folgendermaßen: Anschließend an den Strömungsmesser 3 (in Fig. 1) wurde in die Zuleitung des Propylens eine kleine Waschflasche eingebaut, in welcher das Bleiäthyl unter Ausschluß von Licht bei Zimmertemperatur (23°) vom Strom des Propylens überspült wurde. Es wurden dadurch genügende Mengen (0,8 g/30 min) des Katalysators mitgerissen, um eine Wirkung eintreten zu lassen. Versuche, bei denen die Propylenblasen das Bleiäthyl durchperlten, brachten keine wesentlich veränderten Resultate.

Die Ergebnisse der Versuche mit Bleiäthyl waren folgende: Bei mäßigen Chlorierungstemperaturen war eine, wenn auch nicht große, Zunahme der Substitution feststellbar. Dieser katalytische Einfluß ließ mit steigender Temperatur nach, um bei 300° zu verschwinden. Interessant ist nun die Beobachtung, daß bei hohen Reaktionstemperaturen eine deutliche Hemmung der Substitution zu Gunsten der Addition hervortrat. Diese Hemmung ist zweifellos

81 J. org. Chem. 5, 472 (1940).

auf das sich im Reaktionsraum ansetzende Bleichlorid zurückzuführen. Dies geht aus zwei Versuchen hervor, welche zur Abklärung dieser Erscheinung durchgeführt wurden.

1. Ein Experiment zur Chlorierung von Propylen wurde bei einer Reaktionstemperatur von 480° in üblicher Weise, jedoch mit Zusatz von Bleitetraäthyl, durchgeführt. Es wurden periodisch 50 ccm des Waschwassers aus dem Salzsäure-Absorptionsturm entnommen und mit 0,1 n-NaOH titriert. Deutlich konnte mit fortschreitender Versuchsdauer eine Abnahme der Salzsäureproduktion festgestellt werden.

50 ccm des Waschwassers benötigten nach

3 Minuten	22,7 ccm
15 „	20,1 ccm
30 „	13,0 ccm
40 „	9,3 ccm

0,1 n - NaOH zur Neutralisation.

Da sonst in dieser Zeit keine Veränderungen irgendwelcher Art an der Apparatur vorgenommen wurden, insbesondere der Chlorstrom äußerst konstant gehalten wurde, muß dieser Abfall der Substitution auf den stets wachsenden Ansatz von Bleichlorid im Reaktionsraum zurückzuführen sein.

2. Anschließend an einen Versuch mit Bleiäthyl, welcher im Reaktionsrohr einen Bleichlorid-Ueberzug zurückgelassen hatte, wurde bei der optimalen Temperatur von 520° eine Chlorierung ohne Katalysator durchgeführt. Ein Vergleich mit den im sauberen Rohr erhaltenen Daten spricht deutlich für die Wirkung des Bleichlorids:

	ohne Bleichlorid	mit Bleichlorid
Allylchlorid	83,1 %	58,3 %
Chlorsubstitution	98,3 %	59,2 %

Eine weitere Bestätigung der ungünstigen Wirkung des Bleichlorids findet sich in Tabelle 6, in welcher die mit Bleitetraäthyl durchgeführten Versuche zusammengefaßt sind. Bei 480° wurden zwei Versuche mit Bleiäthyl durchgeführt, die sich einzig in der

Tabelle 6
Chlorierung von Propylen.
Katalyse durch Bleitetraäthyl.

Reaktions- Temperatur	Ausbeuten an Allylchlorid auf Propylen bezogen:		
	mit Bleitetraäthyl		ohne Bleitetraäthyl
	nach 25 min	nach 40 min	
247°		7,2 %	2,5 %
270°		9,4 %	5,0 %
300°		11,8 %	11,5 %
480°	73,1 %	49,4 %	77,4 %
525°		62,0 %	84,8 %

Versuchsdauer unterschieden. Beim länger dauernden Versuch ist die Substitution, d. h. die Bildung von Allylchlorid, deutlich zurückgedrängt worden.

f. Der Einfluß von Sauerstoff

Die interessanten Experimente, welche von *Rust* und *Vaughan*⁸²⁾ über die substituierende Chlorierung von Olefinen durchgeführt wurden, bestätigten die früher gemachten Erfahrungen, wonach Sauerstoff die Substitutionsreaktion in der Gasphase hemmt. Diese Tatsache ist ja einer der wichtigsten Gründe, welche für den Kettenmechanismus dieses Vorgangs sprechen. Daneben entdeckten die erwähnten Autoren aber, daß bestimmte kleine Sauerstoffmengen nicht nur den Ablauf der Reaktion nicht hemmen, sondern katalytisch beeinflussen, indem die Substitution verstärkt und die Addition zurückgedrängt wird. So stellten sie bei einem Versuch mit Aethylen fest, daß 0,5% Sauerstoff im Gasstrom die Substitution von 16% auf 93% des reagierenden Chlors steigerte. Nach ihren Feststellungen ist dieser Effekt am größten beim Aethylen; er soll jedoch auch beim Propylen noch wahrnehmbar sein. Allerdings sind die Resultate ihrer Versuche nicht ohne weiteres mit denjenigen in dieser Arbeit vergleichbar, da jene bei ihren Chlorierungen, die bei relativ tiefen Temperaturen durchgeführt wurden, nicht alles Chlor reagieren ließen, und zugleich in den meisten Fällen die Ermittlung der substituierenden Wirkung des Chlors nur aus der gebildeten Salzsäure und nur ausnahmsweise durch Analyse der Reaktionsprodukte feststellten. Salzsäure entsteht aber in großen Mengen bei der Verbrennung des Reaktionsgemisches, wobei von Substitution nicht mehr gesprochen werden kann.

Um die Wirkung von Sauerstoff unter den Bedingungen, wie sie während der Chlorierungen in vorliegender Arbeit auftraten, festzustellen, wurde eine Reihe von Versuchen bei verschiedenen Temperaturen mit wechselndem Sauerstoffzusatz zum Propylen durchgeführt.

Vorgängig diesen Versuchen wurde das Propylen durch Kondensation und nachfolgende Verdampfung von Fremdstoffen befreit und zu 99,9% rein erhalten. Die nötigen Mengen Sauerstoff wurden dem Olefin im Gasometer zugesetzt. Der zum Füllen der Apparatur verwendete Stickstoff aus der Flasche wurde durch

82 J. org. Chem. 5, 472 (1940).

Ueberleiten über erhitzte Kupferspäne von vorhandenem Sauerstoff befreit, um so jede Fehlerquelle auszuschalten. Alle Versuche wurden mit den üblichen Strömungsgeschwindigkeiten (21 l/min für den Gaskreislauf; je 0,4 l/min für Propylen- und Chlorzufuhr) durchgeführt.

Folgende Resultate wurden erhalten:

Bei Reaktionstemperaturen von 485° bewirken Zusätze von maximal 0,5% Sauerstoff zum Propylen keine Aenderungen gegenüber sauerstoff-freiem Arbeiten. Bei 0,8% O₂ sinkt die Ausbeute an Allylchlorid deutlich ab. Bei Gehalten über 0,9% O₂ ist die Entzündung der Reaktionsteilnehmer nicht mehr zu verhindern.

Ganz analoge Resultate ergab eine Versuchsreihe bei 295°. Bis 1% O₂ tritt keine Aenderung ein, bei 1,5% O₂ sinkt die Ausbeute an Allylchlorid und bei 1,8% O₂ tritt Verbrennung zu Ruß und Chlorwasserstoff ein.

Diese beiden Versuchsreihen sind in nachfolgender Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7
Chlorierung von Propylen.
Wirkung von Sauerstoff-Zusätzen zum Propylen.

Zusatz an O ₂	Ausbeute, auf verbrauchtes Propylen berechnet, an:				
	Allyl- chlorid	1,2-Dichlor- Propan	2,3-Dichlor- Propen(1)	2-Chlor- Propen(1)	Polymerisat
Versuche bei 250°					
0,0 %	2,7 %	90,3 %	—	—	7,0 %
2,0 %	2,5 %	90,7 %	—	—	6,8 %
Versuche bei 295°					
0,0 %	13,9 %	78,5 %	—	—	7,6 %
0,35 %	14,6 %	78,7 %	—	—	6,7 %
0,5 %	14,1 %	78,5 %	—	—	7,4 %
0,8 %	14,5 %	78,4 %	—	—	7,1 %
1,0 %	14,3 %	78,1 %	—	—	7,6 %
1,5 %	10,3 %	81,8 %	—	—	7,9 %
Versuche bei 485°					
0,0 %	75,2 %	16,5 %	2,9 %	Spur	5,4 %
0,35 %	75,8 %	15,4 %	3,1 %	Spur	5,7 %
0,5 %	75,7 %	15,4 %	3,1 %	Spur	5,8 %
0,8 %	67,4 %	23,5 %	2,2 %	Spur	6,9 %

Zu Vergleichszwecken wurden noch Einzelversuche bei 200 und 250° durchgeführt. Bei 200° und 3% Sauerstoff-Zusatz wurde keine Substitution mehr festgestellt. Bei 250° störten 2% Sauerstoff nicht, während 3% sofortige Entzündung bewirkten.

Die Beobachtungen von *Rust* und *Vaughan* konnten demnach mit der verwendeten Versuchsanordnung nicht bestätigt werden, wie auch *Groll* und *Hearne*⁸³⁾ in einer ähnlichen Apparatur keine Wirkung von Sauerstoff feststellen konnten. Ein Einfluß von Sauerstoff scheint demnach höchstens in Versuchen feststellbar zu sein, bei welchen ein Ueberschuß an Chlor verwendet wird, wie sie *Rust* und *Vaughan* durchführten.

g. Verschiedene Katalysatoren

Neben Bleitetraäthyl und Sauerstoff wurden weitere Zusätze zu den reagierenden Gasen gemacht und ihr Einfluß auf das Resultat der Versuche ermittelt. Die Wirkung dieser Stoffe, die als ausgesprochene Chlorierungskatalysatoren angesehen werden können, erfüllte die Erwartungen nicht.

Zinntetrachlorid. Der Zusatz dieser Verbindung zum Propylen geschah ganz analog wie der des Bleitetraäthyls. Bei Versuchstemperaturen zwischen 200 und 350° war gegenüber Versuchen ohne Katalysator keine Aenderung im Reaktionsablauf feststellbar. Oberhalb dieser Temperatur konnte eine Hemmung der Substitution durch das in der Reaktionskammer ausgeschiedene Zinnchlorid festgestellt werden, die mit der von Bleichlorid verursachten übereinstimmte. Da die Erscheinung identisch ist mit der im Abschnitt „Katalyse mit Bleitetraäthyl“ beschriebenen, wird hier nicht weiter darauf eingegangen.

Siliciumtetrachlorid. Dieser Katalysator versprach insofern einen günstigen Einfluß, als er bei hohen Temperaturen bei Ausschluß von Feuchtigkeit stabil ist und keine Ablagerungen im Reaktionsrohr zurückläßt. Bei 250°, 300° und 350° konnte jedoch kein Einfluß des Siliciumtetrachlorids festgestellt werden. Dagegen war die Wirkung bei 450° und 520° folgende:

Die Ausbeute an Allylchlorid ging stark zurück (statt 83% ohne Katalysator noch 40,3% mit SiCl_4). Daneben entstanden 5,4% 2,3-Dichlor-Propen(I) und 47,1% Polymerisat. Der Effekt des Siliciumtetrachlorids bestand also in einer Begünstigung der Polymerisation auf Kosten der Bildung von Allylchlorid. Die Polymerisation

83 Ind. Eng. Chem. 31, 1532 (1939).

war so stark, daß bereits im Wasserkühler eine Ausscheidung zähflüssiger Substanz stattfand.

Bei allen Temperaturen war die Produktion an Salzsäure deutlich gesteigert, was teilweise auf eine Zersetzung von in den Waschturm mitgerissenem Siliciumtetrachlorid zurückzuführen ist. Die scheinbare Chlorsubstitution betrug z. B.:

bei 520° 127,5% statt 95—100%

bei 295° 22,2% statt 16%

Die Beimischung von Substanzen, die normalerweise die Chlorierung katalytisch beeinflussen können, scheint im Falle der Hochtemperaturchlorierung von Propylen eher zu stören als die Substitution zu befördern.

h. Der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit

Um den Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit im Gaskreislauf, d. h. der Reaktionszeit in der Reaktionskammer, festzustellen, wurden Versuche innerhalb der möglichen Grenzen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

Nach unten war die Strömungsgeschwindigkeit durch den Punkt festgelegt, bei welchem Entzündung der Gase auftrat. Dieser Punkt lag bei ca. 10 l/min. Bei hoher Reaktionstemperatur war bei dieser Strömung die Verhinderung der Entzündung schwieriger als bei tiefer.

Die obere Grenze war gegeben durch die Leistungsfähigkeit der Kreislaufpumpe; bei den in der Apparatur herrschenden Strömungswiderständen konnte eine Fördermenge von 26—27 l/min nicht überschritten werden.

Die erhaltenen Versuchsergebnisse gehen aus der Tabelle 8 hervor.

Der Einfluß der Reaktionsdauer ist sehr gering. Die Abweichungen für Allylchlorid und 1,2-Dichlorpropan liegen fast alle innerhalb der Fehlergrenzen der Analyse. Immerhin scheint eine leichte Steigerung der Allylchlorid-Ausbeute bei $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{12}$ sec Reaktionszeit feststellbar zu sein. Mit abnehmender Reaktionszeit ist aber eine deutliche Abnahme der Menge des Destillationsrückstandes, also des Polymerisates, feststellbar. Diese Beobachtung spricht dafür, daß sich dieses Polymerisat wenigstens teilweise während der Reaktion und nicht erst während der Destillation bildet. Je länger die Stoffe, welche dieser Polymerisation unterliegen, sich in der Reaktionskammer aufhalten, also mit abnehmender

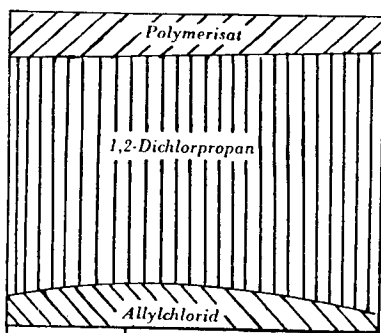
Tabelle 8
Chlorierung von Propylen
bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten.

Kreislauf- Strömung in l/min	effektive Reaktions- zeit bei der Versuchs- temperatur	Gaseschwin- digkeit in der Kammer bei Normal- bedingungen	Ausbeuten, auf Propylen berechnet:		
			Allylchlorid	Dichlor- Propan	Polymerisat
Versuche bei 295°					
10	1/8 sec	60 cm/sec	9,6 %	74,9 %	15,5 %
15	1/12 sec	90 cm/sec	16,1 %	71,3 %	12,6 %
20	1/16 sec	120 cm/sec	14,6 %	73,6 %	11,8 %
25	1/20 sec	150 cm/sec	8,6 %	80,8 %	10,6 %
Versuche bei 485°					
10	1/11 sec	60 cm/sec	81,6 %	7,7 %	9,8 %
15	1/16 sec	90 cm/sec	77,4 %	10,1 %	9,2 %
20	1/21 sec	120 cm/sec	75,7 %	15,4 %	6,2 %
25	1/27 sec	150 cm/sec	78,7 %	12,0 %	7,3 %

Strömungsgeschwindigkeit, desto größer wird bei gegebener Temperatur die Menge des Destillationsrückstandes.

Bei hohen Versuchstemperaturen nimmt die Menge dieses Polymerisates ab, was leicht verständlich ist, da bei hohen Temperaturen eher eine Zerlegung in kleinere Moleküle als eine Vergrößerung begünstigt wird.

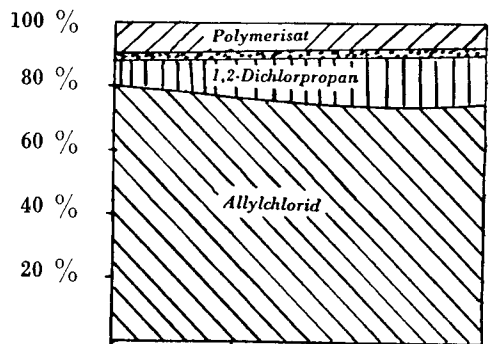
Fig. 8 und 9 stellen die graphische Auswertung der Tabelle 8 dar.



10 15 20 25 l/min

Fig. 8

*Chlorierung von Propylen bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten.
bei 295°.*



10 15 20 25

Fig. 9

bei 485°.

i. Chlorierung in verschiedenen Reaktionskammern

Die zwei im Verlaufe dieser Arbeit verwendeten Reaktionskammern wurden bereits beschrieben (Seite 28). Durch vollkommen analoge Versuche bei verschiedenen Temperaturen sollte festgestellt werden, welchen Einfluß die verbesserte Konstruktion auf das Resultat der Chlorierungen ausübte.

Die Kammer II unterschied sich von Kammer I vor allem in der besseren Mischung der Gase nach ihrer Vorwärmung. In Kammer II wurde im Gegensatz zur alten Ausführung auch das Chlor vor der Vermischung mit dem Olefin vorgewärmt. Diese Aenderungen ließen an sich noch keine wesentlich veränderten Resultate voraussehen.

Anders stand es jedoch mit der Leitung zwischen Reaktionskammer und Kühlsystem. In der alten Ausführung folgte auf den Ofen zuerst der Rußabscheider. Zwischen Ofen und Kühler war ein Volumen von 291 ccm, das sich bei der neuen Ausführung durch den Wegfall des Rußabscheiders und die dadurch bedingte Verkürzung der Leitung auf 30 ccm verringerte. Bei gleicher Reaktionstemperatur blieb das Gemisch aus Chlorolefin und Salzsäure in der alten Anordnung rund 10 Mal länger in gegenseitigem Kontakt als in der neuen. Nun besteht die Möglichkeit der Bildung von 1,2-Dichlorpropan nicht nur in einer Anlagerung von Chlor an Propylen nach der Formel



sondern auch in einer Anlagerung von Chlorwasserstoff an Allylchlorid entsprechend dem Formelbild



Geht diese Reaktion tatsächlich während des kurzen Zeitraumes, während welchem Allylchlorid und Chlorwasserstoff miteinander in Berührung stehen, vor sich, so mußte eine Reduktion dieser Zeit - also eine Verkürzung der Leitung zwischen Reaktionskammer und Kühler - eine Erhöhung der Ausbeute an Allylchlorid und eine Verringerung der Menge des 1,2-Dichlorpropans nach sich ziehen. Diese Ueberlegung wurde zu einem kleinen Teil durch die Versuche bestätigt. Die Erhöhung der Ausbeute an Allylchlorid tritt tatsächlich ein, sie ist jedoch nicht sehr groß und beträgt im Mittel 6%. Es darf somit geschlossen werden, daß ein Teil des auftretenden 1,2-Dichlorpropans durch Anlagerung von Chlor an Propylen, ein anderer aber durch Addition von Chlorwasserstoff an Allylchlorid entsteht. Nach den Regeln der organischen Chemie

geht diese Anlagerung fast ausschließlich im Sinne der Bildung von 1,2-Dichlorpropan vor sich.

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Die Ausbeuten sind auf verbrauchtes Propylen berechnet.

Tabelle 9
Chlorierung von Propylen in verschiedenen Reaktionskammern.

Reakt.-Temp.	mit Reaktionskammer I				mit Reaktionskammer II			
	Allylchlorid	Dichlorpropan	Dichlorpropan	Rückstand	Allylchlorid	Dichlorpropan	Dichlorpropan	Rückstand
295°	11,5 %	80,5 %	—	8,0 %	16,6 %	76,4 %	—	7,0 %
350°	23,9 %	68,3 %	—	7,8 %	32,7 %	58,4 %	—	8,9 %
425°	51,7 %	40,7 %	2,1 %	5,5 %	60,3 %	33,6 %	Spur	6,1 %
485°	75,7 %	15,4 %	3,1 %	5,4 %	81,6 %	7,7 %	0,6 %	7,7 %
500°	76,8 %	13,8 %	3,1 %	6,1 %	78,8 %	12,8 %	2,8 %	4,6 %

k. Versuche bei optimalen Bedingungen

Die für die Substitution günstigste Reaktionstemperatur liegt nach Abschnitt b zwischen 500 und 540°. Alle Versuche im Abschnitt über den „Einfluß der Temperatur“ wurden bei Strömungsgeschwindigkeiten von 21 Liter pro Minute durchgeführt, was Reaktionszeiten von 1/20 Sekunde und kürzer ergibt. Da aber in Abschnitt h über den „Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit“ festgestellt wurde, daß eine Reaktionszeit von ca. 1/12 Sekunde am günstigsten ist, war es naheliegend, von der Kombination optimale Temperatur + optimale Reaktionszeit eine weitere Steigerung der Ausbeute an Allylchlorid zu erwarten. Versuche, die bei 520—530° mit Reaktionszeiten von 1/12 sec durchgeführt wurden, bestätigen diese Annahme nur teilweise. Kleine Temperaturschwankungen, Schwankungen in der Strömungsgeschwindigkeit, und andere, kaum feststellbare Einflüsse bewirken, daß die Maximalausbeute nicht immer erreicht wird. Bei diesen Versuchen wurde immer eine Ausbeute von mindestens 82% Allylchlorid erreicht, nur drei von acht Versuchen ergaben höhere Ausbeuten, die um 85% (Maximum 86,5%) Allylchlorid lagen.

l. Der Reaktionsverlauf

Ueber die substituierende Hochtemperaturchlorierung des Propylens kann zusammenfassend folgendes gesagt werden:

1. Mit steigender Temperatur steigt die Substitution an, während die Addition entsprechend zurückgedrängt wird. Die Ausbeute an Allylchlorid wächst, diejenige an 1,2-Dichlorpropan nimmt ab.

2. Die günstigste Reaktionstemperatur für die Substitution liegt zwischen 510 und 540°. Oberhalb dieser Temperatur wird die Zersetzung des Propylens stark fühlbar, was die Ausbeuten herabsetzt.
3. Es ist gleichgültig, ob Propylen rein oder in großer Verdünnung mit Stickstoff chloriert wird.
4. Der Einfluß der Reaktionszeit ist innerhalb der untersuchten Grenzen verhältnismäßig gering. Günstig scheint eine solche von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{12}$ Sekunde.
5. Eine Verlängerung der Reaktionszeit wirkt sich in geringem Maße in einer Zunahme der Menge des Polymerisationsprodukts aus.
6. Wird die Berührungszeit zwischen gebildeten Chlorolefinen und der Salzsäure vermindert, so steigt die Ausbeute an Allylchlorid, während weniger 1,2-Dichlorpropan gebildet wird.
7. Sauerstoff-Zusätze zum reagierenden Propylen haben bei der angewandten Art der Durchführung der Versuche keinen Einfluß auf die Resultate. Größere Mengen steigern lediglich die Gefahr der Entzündung der Reaktionsteilnehmer.
8. Katalysatoren wie Bleitetraäthyl haben nur geringe Wirksamkeit unterhalb 300°. Dagegen hemmen Ablagerungen von anorganischen Chloriden (PbCl_2 , SnCl_2) die Substitution bei höherer Temperatur. Siliciumtetrachlorid befördert bei hoher Reaktionstemperatur die Polymerisation stark.
9. Abgesehen vom Polymerisat entsteht unterhalb 450° neben dem Allylchlorid nur 1,2-Dichlorpropan. Ueber dieser Temperatur entstehen gleichzeitig immer kleine Mengen 2-Chlorpropen(1), 2,3-Dichlorpropen(1) und Allen. Es ist bei diesen Temperaturen also eine Neigung zur Substitution in 2-Stellung feststellbar.

Um diese Beobachtungen zu erklären, können verschiedene Arten des Reaktionsablaufs angenommen werden. Im Folgenden wird auf verschiedene Möglichkeiten eingegangen und die Versuche, die zur Abklärung des Reaktionsmechanismus durchgeführt wurden, beschrieben. Die Gründe welche gegen die einzelnen Wege des Reaktionsablaufs eingewendet werden können, sind jeweilen am Schlusse des betreffenden Abschnittes angeführt.

1. Substitution über Radikale

Die besonders von den Amerikanern angenommene Art der Umsetzung von Propylen mit Chlor bei hoher Temperatur würde wie folgt verlaufen:

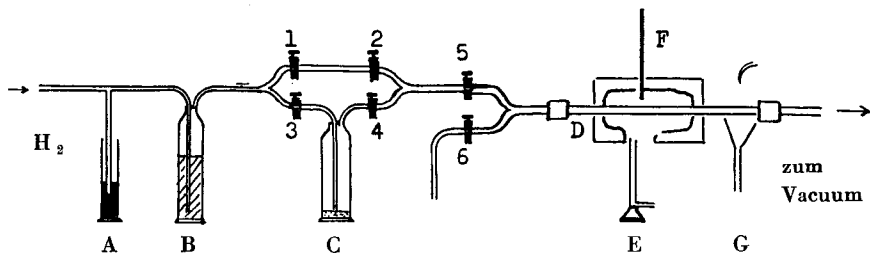


Fig. 10
Apparatur zum Nachweis freier Radikale.

Legende zu Fig. 10

- A Druckmesser und Ueberdruckventil mit Hg,
- B Waschflasche mit Schwefelsäure,
- C Waschflasche mit Bleitetraäthyl,
- D Quarzglasrohr,
- E Brenner,
- F Thermometer,
- G Kühlung des Quarzrohrs.

Die Bleispiegel wurden wie folgt dargestellt:

Die Hähne 3, 4 und 6 wurden geschlossen, 2 und 5 waren ganz, 1 schwach offen. Die Vacuumpumpe wurde in Betrieb gesetzt und zugleich Wasserstoff durch die Apparatur geleitet; Hahn 1 wurde so eingestellt, daß bei A ein leichtes Vacuum herrschte. Nachdem so die Apparatur mit Wasserstoff gefüllt und vollkommen getrocknet war, wurde Hahn 4 ganz und 3 nur so weit geöffnet, daß ein schwacher Strom Wasserstoff über das in C befindliche, sehr reine Bleitetraäthyl strömte. Im Quarzrohr D wurde durch Unterstellen der nicht leuchtenden Bunsenflamme das mitgerissene Bleitetraäthyl zersetzt, so daß sich ein Bleispiegel bildete. Um gute Bleispiegel zu erhalten, mußte man das Bleitetraäthyl nach seiner Herstellung vier bis sechs Tage mit Silberoxyd schütteln, da sonst statt des graubraunen Bleispiegels ein gelber Niederschlag organischer Jodverbindungen entstand. Die Stärke des Wasserstoffstromes mußte so bemessen werden, daß sich der Spiegel nur nach der erhitzten Stelle im Quarzrohr abschied. Bei immer gleichbleibender Hahnstellung 3 wurde jeweilen ein Spiegel während der Dauer von einer Minute erzeugt. 3 und 4 wurden darauf geschlossen und der Spiegel im Vacuum erkalten gelassen. Er durfte mit Luft nicht in Berührung kommen, da er infolge oberflächlicher Oxydation sonst seine Fähigkeit, sich auflösen zu lassen, einbüßte.

Der Nachweis der Radikale im erhitzten Propylen geschah wie folgt: Durch Hahn 6 wurde der Kohlenwasserstoffstrom in die unter Vacuum stehende Apparatur eingeleitet. Die Versuchstemperatur wurde am Thermometer F abgelesen. Die Zeit, welche bis zum gänzlichen Verschwinden des Bleispiegels verstrich, war ein Maß für die Menge oder Aktivität der gebildeten Radikale. Bei 550° löste ein Propylenstrom den Spiegel in 2 1/2 Minuten weg, während bei 400° fast 15 Minuten erforderlich waren. Bei tieferen Temperaturen war ein Weglösen des Bleispiegels innert nützlicher Frist unmöglich, da ein Angriff auf das Blei durch die Radikale dann sehr langsam vor sich geht oder überhaupt keine Radikale mehr auftreten, was dann aber im Widerspruch mit der Bildung von merklichen Mengen Allylchlorid bei dieser Temperatur stehen würde. Um richtige Resultate zu erhalten, mußte das Olefin durch Kondensation und Verdampfen sorgfältigst gereinigt werden, damit keine Spur den Spiegel oxydierenden Sauerstoffs vorhanden war.

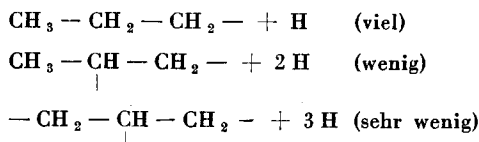
Die Annahme, daß ein zweiwertiges Radikal, sozusagen als Zwischenprodukt bei der Bildung von Allen, entstehen kann, scheint etwas unwahrscheinlich zu sein. Bei höheren Temperaturen,

bei denen das Propylen bereits eine Pyrolyse erleidet, tritt dieser Vorgang jedoch mit Sicherheit ein, denn Allen ist ein Zersetzungsprodukt des Propylens neben Wasserstoff, Methan und Aethan. Die Möglichkeit, daß der abgespaltene Wasserstoff mit Chlor reagiert und dem zweiwertigen Radikal kein Atom übrig bleibt, um sich wieder abzusättigen, würde die Bildung von Allen unterhalb von Pyrolysetemperaturen erklären.

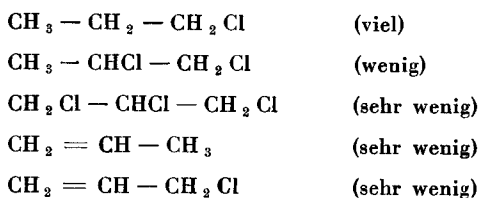
Wenn ein ähnlicher Reaktionsmechanismus für die Hochtemperaturchlorierung von Paraffinen angenommen würde, so wäre auch eine Erklärung möglich, warum dabei unterhalb von Pyrolysetemperaturen Olefine und Chlorolefine auftreten können.

Am Beispiel des Propan:

mit steigender Reaktionstemperatur entstehen:



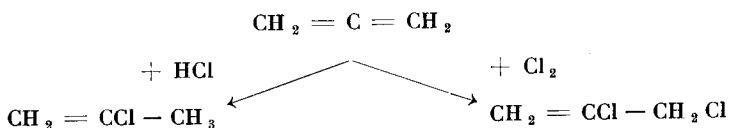
In Gegenwart von Chlor können daraus als Reaktionsprodukte entstehen:



Die tatsächlichen Verhältnisse werden durch diese Annahme recht befriedigend erklärt, besonders was das Auftreten der ungesättigten Verbindungen anbelangt, welches bisher nicht begründet werden konnte.

Die Tatsache, daß die Pyrolysetemperaturen höher liegen als diejenigen Temperaturen, bei welchen mit Chlor zusammen Olefine gebildet werden, ist die stärkste Stütze dieser Hypothese der mehrfach ungesättigten Radikale, wenn angenommen wird, daß die Affinität des freien Wasserstoffatoms zum Chlor größer ist als diejenige des Radikals zum Halogen. Diese Annahme scheint nicht unwahrscheinlich, weil zur Absättigung eines freien Radikals mit zwei Valenzen ja noch die Möglichkeit der Bildung einer Doppelbindung offen steht.

Um die Annahme der mehrwertigen Radikale zu umgehen und trotzdem die Entstehung von Allen, 2,3-Dichlorpropen(1) und 2-Chlorpropen(1) zu begründen, kann man annehmen, daß bei Temperaturen über 450° sich direkt Allen bildet, welches nun entweder als solches im Restgas erscheint, oder Chlor oder Chlorwasserstoff anlagert, und dadurch die erwähnten Nebenprodukte erzeugt:



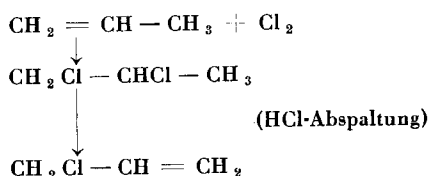
Diese Annahme scheint jedoch bedeutend unwahrscheinlicher als diejenige der zwei- und mehrwertigen Radikale, denn:

- Propylen zersetzt sich ohne gleichzeitig anwesendes Chlor unterhalb 550° nicht.
- Zur Bildung von Allen müßte eine gewisse, wenn auch nur kurze Zeit, verstreichen. Da Chlor und Propylen bei der Chlorierung in gleichen Mengen zugeführt wurden, ist es unwahrscheinlich, daß überhaupt noch freies Chlor zur Absättigung der einen Doppelbindung des Allens vorhanden wäre.
- Es wurde nie eine Spur 1,2,2,3-Tetrachlorpropan beobachtet, welches durch Anlagerung von zwei Molekülen Chlor an das Allen wenigstens in kleinen Mengen entstehen könnte.
- Gerade bei den hohen Temperaturen, bei denen 2-Chlorpropen(1) und 2,3-Dichlorpropen(1) auftraten, ist die Tendenz zur Absättigung der Doppelbindung äußerst gering, wie die kleinen Mengen 1,2-Dichlorpropan beweisen, die noch entstehen können.

Eine bei der bekannten Additionsfähigkeit der Doppelbindung naheliegende Art des Reaktionsablaufes ist die

2. *Substitution durch primäre Anlagerung von Chlor gefolgt von anschließender Abspaltung von Chlorwasserstoff*

Man kann sich vorstellen, daß Allylchlorid durch folgenden Ablauf der Umsetzung entsteht:



Danach tritt 1,2-Dichlorpropan als Zwischenprodukt auf und es müsste möglich sein, durch thermische Behandlung dieses Körpers Chlorwasserstoff und Allylchlorid zu erhalten. Diese Versuche schlugen eindeutig fehl.

Reines 1,2-Dichlorpropen wurde durch die Chlördüse in die auf 480, bzw. 520° beheizte Reaktionskammer eingeleitet, in welcher ein Stickstoffstrom mit einer Geschwindigkeit von 21 l/min wie bei der Chlorierung kreiste. Bei beiden Versuchen bestand das Kondensat aus unverändertem 1,2-Dichlorpropan, wie

durch die Bestimmung des Brechungsindex und Destillation festgestellt wurde. Es war auch kein Chlorwasserstoff entstanden.

Von verschiedenen Autoren ist die Ansicht geäußert worden, daß sich das Chlor zuerst labil an die Doppelbindung legt, also eine molekulare Additionsverbindung bildet, die einestels fähig ist, sich zu stabilisieren (ergibt 1,2-Dichlorpropan) oder anderseits Chlorwasserstoff abzuspalten (führt zu Allylchlorid und 2-Chlor-Propen(1)). Diese Annahme ist ebenso unbeweisbar wie diejenige der Entstehung der mehrwertigen Radikale und bietet insofern einen Nachteil gegenüber jener, als das Auftreten von 2,3-Dichlor-Propen und Allen nicht erklärt werden kann. Zudem wäre nicht zu verstehen, warum nur bei hohen Temperaturen 2-Chlor-Propen(1) gebildet werden kann.

Es geht aus diesen Ueberlegungen hervor, daß die Festlegung auf einen der erwähnten Reaktionsmechanismen nicht zulässig ist. Die Möglichkeit bleibt zudem offen, daß die Ergebnisse auf verschiedenen, gleichzeitig vor sich gehenden Wegen der Umsetzung erhalten werden. Dafür spricht vor allem die Tatsache, daß auch bei höchsten Chlorierungstemperaturen immer eine gewisse, wenn auch kleine, Menge des Additionsproduktes 1,2-Dichlor-Propan erhalten wird.

6. Die Chlorierung des Isobutylen

Wie im theoretischen Teil erwähnt wurde, läßt sich Isobutylen bereits substituierend chlorieren, wenn Temperaturen von 0 bis -60° angewendet werden. Um festzustellen, ob sich trotz dieses anormalen Verhaltens bei höheren Temperaturen Analogien mit der Chlorierung des Propylens ergeben, wurden in der gleichen Apparatur Versuche zur Hochtemperatur-Chlorierung dieses Homologen durchgeführt.

a. Der Einfluß des Kreislaufgases

Analog wie bei der Chlorierung des Propylens wurde in einer ersten Versuchsreihe festgestellt, ob das Resultat sich ändert, wenn statt Isobutylen im Gaskreislauf Stickstoff verwendet wird. In Uebereinstimmung mit den Resultaten beim Propylen konnte festgestellt werden, daß die Reaktionsprodukte in den gleichen Mengen entstehen. Die Abweichungen halten sich durchwegs in den Fehlergrenzen der Analyse. In der Folge wurden deshalb alle Experimente mit Stickstoff-Füllung durchgeführt, da sich dabei fühlbare Einsparungen an Isobutylen erzielen ließen.

Die folgende Tabelle 10 enthält die Resultate, die mit den verschiedenen Kreislauf-Füllungen erzielt wurden.

Tabelle 10

Chlorierung von Isobutylen unverdünnt und verdünnt mit Stickstoff.

Kreislauf-Füllung	vom verbrauchten Isobutylen reagierten zu:				
	Isocrotylchlorid*	Methallylchlorid*	Dichlorisobutan*	höhere Chloride*	Chlorsubstitution
Versuche bei 200°					
Isobutylen	24,6 %	32,1 %	15,4 %	27,9 %	55,7 %
Stickstoff	23,8 %	31,7 %	16,5 %	27,3 %	55,3 %
Versuche bei 400°					
Isobutylen	16,5 %	51,5 %	2,8 %	24,4 %	73,8 %
Stickstoff	14,7 %	52,0 %	1,6 %	26,1 %	71,9 %

b. Der Einfluß der Temperatur

Um die Abhängigkeit der Substitution von der Reaktionstemperatur festzustellen, wurde eine Versuchsreihe durchgeführt,

Tabelle 11

Chlorierung von Isobutylen bei steigenden Temperaturen.

Reaktions-Temperatur	Ausbeuten auf verbrauchtes Isobutylen berechnet				
	Isocrotylchlorid	Methallylchlorid	Dichlorisobutan	Butadien (1,3)	Rückstand
150°	26,5 %	43,5 %	9,8 %	—	20,2 %
200°	25,3 %	43,9 %	7,5 %	—	22,3 %
250°	24,9 %	44,8 %	5,8 %	—	24,5 %
300°	19,6 %	52,6 %	3,6 %	—	24,2 %
350°	18,6 %	55,2 %	1,6 %	—	24,6 %
400°	13,6 %	57,9 %	1,2 %	6,3 %	17,2 %
450°	7,9 %	53,1 %	1,8 %	17,4 %	16,9 %
500°	12,4 %	33,8 %	1,0 %	34,7 %	18,2 %

* Die Bezeichnung der Reaktionsprodukte wurde in Anlehnung an die amerikanischen Autoren vorgenommen:

Methallylchlorid = 2-Methyl-3-Chlor-Propen (1) $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 \text{Cl}$

Isocrotylchlorid = 2-Methyl-1-Chlor-Propen (1) $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CHCl}$

Dichlorisobutan = 1,2-Dichlor-2-Methyl-Propan $\text{CH}_3 - \text{CCl}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 \text{Cl}$

höhere Chloride: Gemisch von Dichloriden, durch Destillation nicht trennbar, C 41,09 %, H 5,67 %, Cl 53,65 %

die bei sonst gleichbleibenden Daten steigende Temperaturen aufwies. Die Füllung des Gaskreislaufs bestand aus Stickstoff, die Strömung des Kreislaufes betrug 20 l/min, Chlor- und Isobutylenzufuhr 0,4 l/min. Auf den Nachweis und die Entstehung des Butadiens(1,3) wurde bereits auf Seite 42 im Abschnitt über die Analyse eingegangen.

Anschaulicher als aus der Tabelle gehen die Verhältnisse aus der graphischen Darstellung in Fig. 11 hervor, welche die Resultate der gleichen Versuchsreihe enthält.

Mit steigender Temperatur nimmt die Menge des Isocrotylchlorids zu Gunsten des Methallylchlorids ab. Zusammengenommen beanspruchen diese beiden Körper immer rund 70% des reagierenden Isobutylen, vorausgesetzt, daß Zersetzungstemperaturen vermieden werden. Dichlorisobutan entsteht nur wenig, besonders bei hoher Reaktionstemperatur. Dagegen bildet sich immer eine größere Menge Destillationsrückstand. Bei 400° wird die Pyrolyse des Isobutylen stark fühlbar, was sich auf die Ausbeuten an Methallyl- und Isocrotylchlorid auswirkt. Die für die Bildung des wertvollsten Reaktionsproduktes, des Methallylchlorids, günstigste Reaktionstemperatur beträgt ungefähr 400°.

c. Die Chlorsubstitution

Analog wie bei der Chlorierung des Propylens entsteht auch bei derjenigen des Isobutylen pro Molekül Monochlorolefin ein Mol Chlorwasserstoff. Auffällig ist nun, daß mit steigender Temperatur die Salzsäureproduktion anfangs fast gleichmäßig zunimmt, trotzdem, wie aus dem letzten Abschnitt hervorgeht, die Summe von Methallylchlorid und Isocrotylchlorid annähernd konstant bleibt. Diese Verhältnisse gehen aus Tabelle 12 hervor.

Tabelle 12
Salzsäure-Produktion und Bildung von Monochlorolefinen bei der Chlorierung von Isobutylen.

Reaktions-Temperatur	150°	200°	250°	300°	350°	400°	450°	500°
Chlorsubstitution	57,9 %	59,2 %	60,8 %	63,0 %	67,0 %	71,9 %	82,7 %	94,2 %
Monochlorolefine	70,0 %	69,2 %	69,7 %	72,2 %	73,8 %	71,5 %	61,0 %	46,2 %

Die Resultate aus Tabelle 12 sind in Fig. 12 graphisch dargestellt

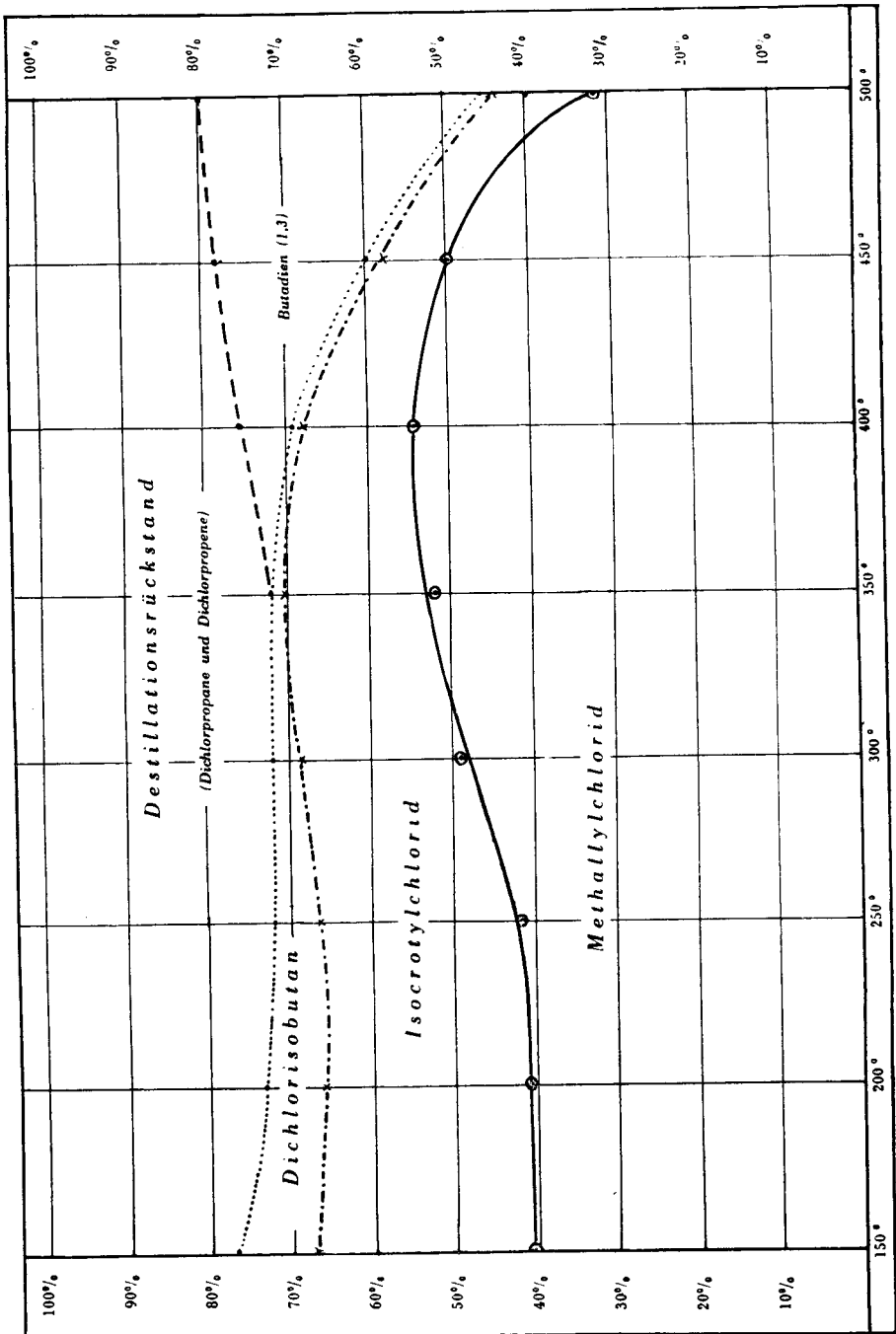


Fig. 11
 Chlorierung von Isobutylen bei Temperaturen von 150 bis 500°.
 (Ausbeuten auf verwendetes Isobutylen berechnet).

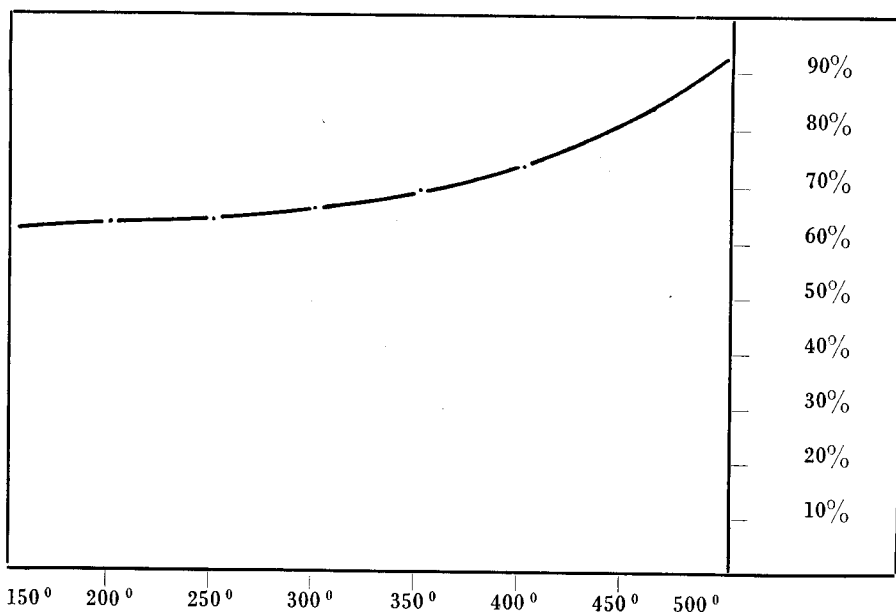


Fig. 12

Chlorierung von Isobutylene.

Die Chlorsubstitution in Abhängigkeit von der Temperatur.

Der Grund für das starke Ansteigen der Kurve oberhalb 450° liegt darin, daß der bei der pyrogenen Zersetzung des Isobutylens entstehende Wasserstoff mit dem eingeführten Chlor direkt unter Bildung von Chlorwasserstoff reagiert und dadurch eine zu große substituierende Wirkung des Chlors vortäuscht.

Die Differenz, die sich aus der Menge der gebildeten Monochlorolefine und dem Chlorwasserstoff bei tieferen Temperaturen ergibt, findet ihre Erklärung, wenn man annimmt, daß sich die Salzsäure an Isocrotylchlorid oder Methallylchlorid anlagert, um Dichlorisobutan zu bilden. Diese Annahme steht im Einklang mit der Abnahme der Ausbeute an Dichlorisobutan bei steigenden Temperaturen.

d. Der Einfluß von Sauerstoff

Um festzustellen, ob geringe Mengen Sauerstoff auf die Chlorierung des Isobutylens einen Einfluß ausüben, wurden bei 350° Versuche mit Zusätzen von 0,3%, 0,5% und 0,8% Sauerstoff zum Frisch-Isobutylene durchgeführt. Gegenüber den ohne Sauerstoff durchgeführten Versuchen ließ sich keine Abweichung in den Resultaten feststellen. Auf die Wiedergabe der innerhalb der

Fehlergrenzen gleichen Resultate, wie sie in Tabelle 11 enthalten sind, wird deshalb verzichtet.

e. Chlorierung in verschiedenen Reaktionskammern

Alle bisher beschriebenen Chlorierungen von Isobutylen wurden in der in Fig. 3 dargestellten Reaktionskammer II durchgeführt. Um festzustellen, ob eine längere Berührungszeit zwischen Monochlorolefinen und Chlorwasserstoff analog wie bei Propylen eine kleinere Ausbeute an Monochlorolefinen und größere Ausbeute an Dichlorparaffin bewirkt, wurden Experimente in der Reaktionskammer I (Fig. 2) mit dem Rußabscheider durchgeführt. Die Beobachtungen, welche bereits bei der Propylenchlorierung gemacht worden waren, wurden durch diese Versuchsreihe bestätigt, indem tatsächlich die erwarteten Erscheinungen auftraten. Die Ausbeuten an Methallyl-, bzw. Isocrotylchlorid waren in beiden Reaktionskammern in ihrem Verhältnis zu einander gleich. Die Tabelle 13 enthält die Resultate zum Vergleiche nebeneinander. Auch die Zahlen für die Chlorsubstitution waren erwartungsgemäß höher in Reaktionskammer II als in I.

Tabelle 13.
Chlorierung von Isobutylen.
Versuche in verschiedenen Reaktionskammern.

Reaktions- temperatur	Ausbeute, auf Isobutylen berechnet, an:								Chlor- substitution	
	Isocrotyl- chlorid		Methallyl- chlorid		Dichlor- isobutan		höheren Chloriden			
	RK I	RK II	RK I	RK II	RK I	RK II	RK I	RK II	RK I	RK II
150°	25 %	27 %	42 %	44 %	13 %	10 %	21 %	20 %	55 %	58 %
200°	22 %	25 %	41 %	44 %	13 %	8 %	23 %	22 %	56 %	59 %
250°	23 %	25 %	44 %	45 %	7 %	6 %	27 %	25 %	56 %	61 %
300°	15 %	20 %	49 %	53 %	9 %	4 %	28 %	24 %	58 %	63 %
350°	18 %	19 %	54 %	55 %	5 %	2 %	24 %	25 %	64 %	67 %
400°	11 %	14 %	52 %	58 %	3 %	1 %	24 %	17 %	74 %	72 %
450°	7 %	8 %	52 %	53 %	2 %	2 %	19 %	17 %	78 %	83 %
500°	11 %	12 %	33 %	34 %	1 %	1 %	19 %	18 %	93 %	94 %

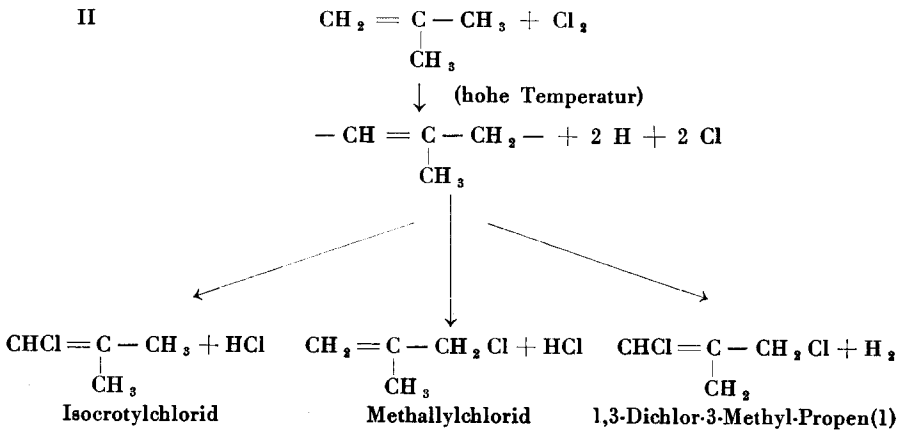
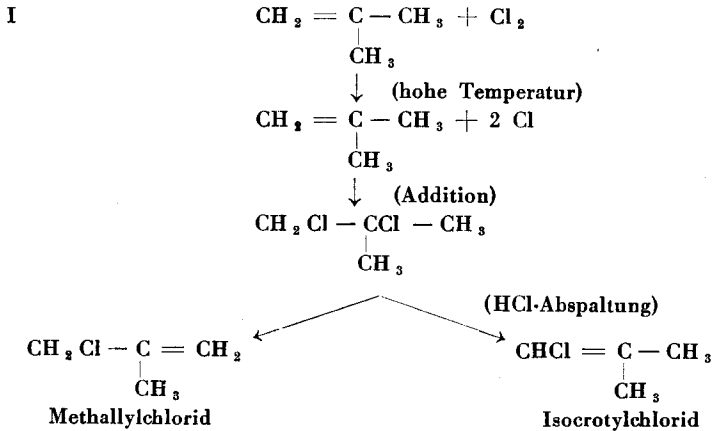
f. der Reaktionsverlauf

Aus den durchgeführten Versuchen zur Hochtemperaturchlorierung von Isobutylen geht hervor:

1. Mit steigender Temperatur nimmt die Bildung von Methallylchlorid vorwiegend auf Kosten des Anteils an Isocrotylchlorid zu. Zugleich nimmt die Ausbeute an Dichlorisobutan ab.

2. Im Temperaturgebiet, in welchem voraussichtlich Methallylchlorid als Hauptprodukt entstehen würde, ist das Ausgangsmaterial Isobutylen nicht mehr beständig und spaltet sich in Butadien(1,3), Wasserstoff und Paraffine.
3. Es ist für das Resultat der Chlorierung gleichgültig, ob Isobutylen rein oder mit viel Stickstoff verdünnt chloriert wird (analog wie beim Propylen).
4. Relativ geringen Mengen des Additionsproduktes stehen sehr bedeutende Mengen Polymerisat entgegen.
5. Kürzere Berührungszeit zwischen den Monochlorolefinen und dem entstandenen Chlorwasserstoff wirkt sich in einer Abnahme der Bildung von Dichlorisobutan aus. Entsprechend steigen die Ausbeuten an Methallylchlorid und Isocrotylchlorid (analog wie beim Propylen).

Wie bei der Chlorierung des Propylens kann man sich auch im Falle des Isobutylen zwei prinzipiell verschiedene Reaktionsmechanismen vorstellen:



Daneben könnte durch gegenseitige Reaktion von Wasserstoff und Chlor das zweiwertige Radikal keinen Stoff mehr finden, mit welchem die freien Valenzen abgesättigt würden und sich stabilisieren. Durch Umlagerungen im C-Gerüst würde dadurch das Butadien(1,3) entstehen.

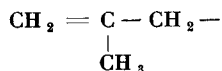
Die Formulierung I ist sehr einleuchtend, da sie zwanglos das Auftreten der beiden isomeren Monochlorolefine erklärt. Allerdings ergaben Versuche, bei denen Dichlorisobutan bei 500° unter den bei der Chlorierung herrschenden Bedingungen behandelt wurde, kein Methallylchlorid, Isocrotylchlorid oder Chlorwasserstoff. Diese Feststellung stimmt mit der beim 1,2-Dichlor-Propan gemachten überein und spricht gegen einen Reaktionsablauf nach I.

Um festzustellen, ob sich Methallylchlorid und Isocrotylchlorid selbständig bilden oder ob eines durch Umlagerung aus dem andern hervorgeht, wurden zwei Gemische unter den bei der Chlorierung herrschenden Bedingungen bei 475° behandelt. Die Gemische bestanden lt. Brechungsindex aus:

- a. 84% Methallylchlorid und 16% Isocrotylchlorid,
- b. 48% Methallylchlorid und 52% Isocrotylchlorid.

Nach der thermischen Behandlung wurde der Brechungsindex und daraus wiederum die Zusammensetzung ermittelt. Es stellte sich heraus, daß der Anteil beider Komponenten gleich geblieben war.

Der Reaktionsmechanismus nach der Formulierung II scheint einigermaßen unwahrscheinlich. Nachdem sich Isobutylene schon bei Temperaturen von -60° substituierend chlorieren läßt unter vorwiegender Bildung von Methallylchlorid, müßte angenommen werden, daß ein einwertiges Radikal von der Form



bereits bei dieser tiefen Temperatur vorliegen müßte. Bei 150° wäre dann bereits das zweiwertige Radikal vorhanden. Es fällt schwer, eine solche Annahme zu machen. Bei höheren Temperaturen konnte allerdings analog wie beim Propylen ein Bleispiegel in der in Fig. 10 dargestellten Apparatur weggelöst werden. Wie beim Propylen darf jedoch daraus nicht geschlossen werden, daß Radikale des Typus



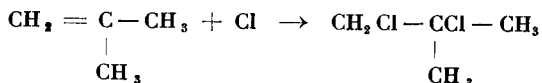
angenommen werden kann, daß die Doppelbindung allein bei hoher Temperatur einen Angriff auf den Bleispiegel bewirken kann. Gegen einen Reaktionsablauf nach II spricht auch die Tatsache, daß kein 1,3-Dichlor-2-Methyl-Propen(I) isoliert werden konnte, welches doch aus dem zweiwertigen Radikal in kleinen Mengen entstehen sollte.

Es ist demnach zu sagen, daß die beobachteten Erscheinungen nicht widerspruchlos durch Annahme eines solchen Reaktionsmechanismus erklärt werden können. Es wäre denkbar, daß verschiedene Arten eines Reaktionsablaufes nebeneinander vor sich gehen. Eine andere Möglichkeit besteht in der Annahme eines labilen Chlor-Anlagerungsprodukts, das entweder sich stabilisieren kann und die gesättigte Dichlor-Additionsverbindung ergibt, oder Salzsäure abspaltet, um zu einem der beiden Monochlorolefine zu führen. Diese Annahme ist die bequemste; sie kann jedoch ebensowenig bewiesen werden wie alle andern. Es ist schwer einzusehen, welche Form dieses Anlagerungsprodukt haben müßte; insbesondere in was es sich von der Dichlorverbindung, welche keine Salzsäure abspaltet, unterscheidet.

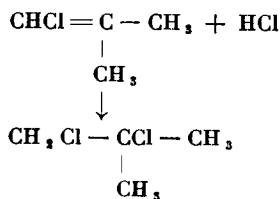
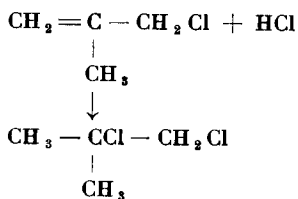
Es muß festgestellt werden, daß besonders im Falle des Isobutylens noch so viele sich widersprechende Tatsachen die Aufstellung eines wirklich einleuchtenden Reaktionsmechanismus nicht gestatten.

Bestimmte Aussagen über die Entstehungsweise der Körper aus der Chlorierung von Isobutylene können demnach nur für Dichlorisobutan und event. das Polymerisationsprodukt gemacht werden.

Dichlorisobutan entsteht teilweise durch Addition von Chlor an die Doppelbindung des Isobutylens:



Daneben entsteht jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit ein Teil dieses Körpers durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an Methallyl- und Isocrotylchlorid:



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.

Lebenslauf

Ich wurde am 6. November 1916 in Bern als Sohn des Kaufmanns Arthur Blattner und der Lydia Blattner, geb. Wildermuth, geboren. In Bern und Zürich besuchte ich die Primar- und Sekundarschulen, absolvierte in dieser Stadt anschließend die „Dr. Raeber's Höhere Handelsschule“, welche ich 1933 mit dem Handelsdiplom abschloß. Während eineinhalb Jahren hielt ich mich zwecks Erlernung der französischen Sprache in Lausanne auf, wo ich Kurse an der „Ecole Supérieure de Commerce“ besuchte und als Volontär kaufmännisch tätig war. In dieser Zeit entschloß ich mich zum Studium der Chemie, besuchte während zwei Jahren das Maturitätsinstitut von Prof. Dr. Tschulock in Zürich und bestand die eidgenössische Maturitätsprüfung im Frühjahr 1937. Während eines halben Jahres hielt ich mich darauf in Brighton [England] zur Erlernung der englischen Sprache auf und begann mein Studium an der Eidgenössischen Technischen Hochschule im Herbst des gleichen Jahres. Das Diplom als Ingenieur-Chemiker erwarb ich im Frühling 1941. Nach achtmonatiger praktischer Tätigkeit in einer Seifenfabrik begann ich im Laboratorium von Herrn Prof. Dr. Guyer vorliegende Arbeit. Während eines Semesters war ich als Unterrichtsassistent tätig.