

Über die Chlorierung und die Chlorierungsprodukte der gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe

Von Dozent Dr. Ing. habil. Friedrich Asinger

Aus dem Hauptlaboratorium der Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H. Leuna-Werke

Die Arbeiten zur chemischen Umsetzung und Verwertung der höhermolekularen aliphatischen Kohlenwasserstoffe sind neueren Datums und befinden sich noch voll in Fluß¹⁾. Sie wurden nicht zum geringsten Teil befürchtet durch das Bestreben, die in den Fetten und Wachsen von der Natur vorgebildeten höhermolekularen Alkyl-Reste, die ja heute in der Flotations-, Emulsions-, Textil- und Waschtechnik eine wichtige Rolle spielen, durch solche Alkyl-Reste aus den höhermolekularen aliphatischen Kohlenwasserstoffen unmittelbar zu ersetzen und die Fette dafür der menschlichen Ernährung zuzuführen.

Das Erdöl liefert die niedrigmolekularen aliphatischen Kohlenwasserstoffe in reichlicher Menge, sie finden sich u. a. in den Abgasen der Petroleumdestillationsanlagen und vor allem in den Crackgasen. Zur Gewinnung der höhermolekularen aliphatischen Kohlenwasserstoffe in der für die weitere chemische Verarbeitung erforderlichen Reinheit ist es jedoch wenig geeignet. Eine Aufarbeitung durch rektifizierende Destillation, mit deren Hilfe z. B. aus dem Steinkohlenteer leicht einheitliche Individuen gewonnen werden können, die sich noch dazu in manchen Fällen durch Kristallisation feinst reinigen lassen, führt beim Erdöl infolge seiner komplexen Zusammensetzung nicht zum Ziel.

Man kann es zwar durch Extraktion mit selektiven Lösungsmitteln, z. B. flüssigem Schwefeldioxyd, etwa nach dem *Edeleanu*-Verfahren in aromaten-reiche und paraffin-reiche Anteile zerlegen; diese sind aber in vielen Fällen noch zu unrein, um bereits mit den reinen, weitgehend einheitlichen Paraffin-Kohlenwasserstoffen konkurrieren zu können.

Ein vollkommener Wandel trat ein, als es der *Ruhrchemie-A.-G.* gelang, die Kohlenwasserstoff-Synthese von *Fischer* u. *Tropsch* zu einem großtechnischen Prozeß auszustarbeiten. Diese Synthese liefert bekanntlich durch Hydrogenation des Kohlenoxyds bei Gegenwart von aktivierten Kobalt-Katalysatoren entweder drucklos oder unter schwachem Druck die aliphatischen Kohlenwasserstoffe in ununterbrochener Reihe vom Methan über das Dekan, Eikosan, Triakontan usw. mit großer Einheitlichkeit und Reinheit. Das Rohprodukt wird zur weiteren Aufarbeitung in mehrere Fraktionen zerlegt, von denen die im Mittelölsiedebereich, also von etwa 180—320° siedende Fraktion, das sog. Kogasin II, das technisch in vieler Beziehung interessante Kohlenwasserstoff-Gemisch mit etwa 10—20 C-Atomen enthält. Dieses weist noch geringe Mengen ungesättigter und sauerstoff-haltiger Verbindungen auf, von denen es durch katalytische Hochdruckreduktion leicht und vollständig befreit werden kann. Das so erhaltene wasserklare Produkt besteht zu über 80% aus geradkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen und stellt somit das ideale Ausgangsmaterial zur chemischen Bearbeitung auch der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe dar, wobei sich übrigens zeigte, daß die gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe ganz zu unrecht den Namen Paraffine tragen. Es steht daher heute eine Anzahl chemischer Möglichkeiten zur Aufschließung sowohl der niedrigmolekularen als auch der höhermolekularen Glieder zur Verfügung, um nur diejenigen zu nennen, die bereits eine praktische Bedeutung erlangt haben: Oxydation, Chlorierung, Nitrierung und Sulfochlorierung.

Die Oxydation beschränkt sich auch heute noch fast ausschließlich auf das „Paraffin“, also auf Gemische aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit etwa 20—25 C-Atomen. Sie führt unter beträchtlichem Bruch des Kohlenstoff-Gerüsts zu Fettsäuren verschiedenem Molgewichtes, aus denen die Seifenfettsäuren mit etwa 12—18 C-Atomen herausdestilliert werden.

Die Chlorierung ist der erste seit langem bekannte Substitutionsprozeß bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen unter Erhaltung des Kohlenstoff-Gerüsts und kann sowohl bei den niedermolekularen als auch bei den höhermolekularen Vertretern leicht durchgeführt werden.

Die Nitrierung wurde früher hauptsächlich in den USA. bei den niedermolekularen Paraffin-Kohlenwasserstoffen, wie Propan und den Butanen, in Form eines Gasphasenprozesses bei 300—400° durchgeführt. Höhermolekulare Kohlenwasserstoffe lassen sich in flüssiger Phase nach *Konowalow* im Einschlüßrohr bzw. nach *Grundmann* drucklos nitrieren.

¹⁾ Vgl. dazu *Bayer*, diese Ztschr. 54, 353 [1941] und *Mannes*, ebenda 57, 6 [1944].

Die Sulfochlorierung ist ebenfalls neueren Datums und besteht in der gleichzeitigen Einwirkung von Schwefeldioxyd und Chlor auf Paraffin-Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht. Sie liefert die sehr reaktionsfähigen Sulfochloride, die zu den mannigfachsten Synthesen verwendet werden können.

Wir betrachten im folgenden nur die Chlorierung. Die Technik hat die Chlorierung und die Chlorierungsprodukte der gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe früher in erster Linie deswegen untersucht, weil diese Kohlenwasserstoffe leicht mit Chlor reagieren und ihre Chlorierungsprodukte, die Alkylchloride, sehr reaktionsfreudig sind, so daß man hoffte, über diese einen Eingriff in das damals noch als reaktionsträge geläufige Material der aliphatischen Kohlenwasserstoffe durchführen zu können.

Der Chlorierungsprozeß wird heute in der industriellen Praxis so beherrscht, daß sowohl bei der Chlorierung der gasförmigen als auch der flüssigen Kohlenwasserstoffe keine grundsätzlichen apparativen Schwierigkeiten mehr zu erwarten sind.

Hingegen tauchten bereits zu Beginn der Arbeiten auf dem Chlorierungsgebiet verschiedene Fragen mehr chemischer Natur auf, von denen die wichtigsten im folgenden aufgezählt sind:

1. Wie vermeidet man weitgehend die Bildung von Di- und Polysubstitutionsprodukten, die in den allermeisten Fällen außerordentlich unerwünscht ist?
2. Bilden sich unter den günstigsten Bedingungen der Monosubstitution alle theoretisch möglichen isomeren Monosubstitutionsprodukte und wenn ja, in welchem Verhältnis stehen diese zueinander, bzw. gibt es Mittel und Wege, um ein einmal unter bestimmten Versuchsbedingungen gegebenes Verhältnis von Isomeren willkürlich zueinander zu verändern, z. B. das bei den anschließenden Umsetzungen dieser Alkylchloride am leichtesten und eindeutigsten reagierende Isomere mit größtmöglichen Ausbeuten herzustellen?
3. Wie verhalten sich die einzelnen primären, sekundären und gegebenenfalls auch tertiären Chloride gegenüber jenen Reagentien, mit denen sie zu ihrer weiteren Verwertung einer doppelten Umsetzung unterworfen werden sollen?

Bevor auf die Beantwortung dieser Fragen eingegangen wird, sollen noch kurz einige Tatsachen über die Chlorierung und deren Durchführung selbst erwähnt werden.

Der Chlorierungsprozeß verläuft bei den Paraffin-Kohlenwasserstoffen so, daß nach der allgemeinen Gleichung $\text{RH} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{RCl} + \text{HCl}$ Alkylchlorid und Chlorwasserstoff gebildet werden. Dabei kommt es bereits zu einer Zeit, wo noch beträchtliche Mengen nicht angegriffenen Kohlenwasserstoffs vorhanden sind, zur Bildung von Di- und Polysubstitutionsprodukten.

Die Chlorierung als solche kann im allg. auf drei verschiedene Arten ausgeführt werden: 1. photochemisch, 2. katalytisch, 3. thermisch.

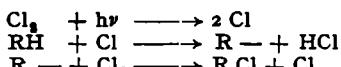
Die photochemische Chlorierung.

Die photochemische Chlorierung kann sowohl bei den gasförmigen als auch bei den flüssigen Kohlenwasserstoffen einfach durchgeführt werden. Sie gestaltet sich besonders einfach bei den flüssigen Kohlenwasserstoffen, bei denen in die Reaktionsflüssigkeit Chlor unter Röhren und Bestrahlung mit ultraviolettem Licht eingeleitet wird. Bei den gasförmigen Kohlenwasserstoffen geht man zweckmäßig so vor, daß man den Kohlenwasserstoff und das Chlor getrennt in ein gegen Chlor inertes Lösungsmittel, z. B. Tetrachlorkohlenstoff, einleitet und ebenfalls unter Röhren mit ultraviolettem Licht bestrahlt.

Die photochemische Chlorierung verläuft im einzelnen als typische Kettenreaktion und wurde, besonders in den letzten Jahren, eingehend wissenschaftlich bearbeitet²⁾.

Durch die Zufuhr von Energie in Form des ultravioletten Lichtes findet eine Aufspaltung der Chlor-Moleküle zu Chlor-Atomen statt. Die Chlor-Atome entreißen einer Kohlenwasserstoff-Molekel ein Wasserstoff-Atom unter Bildung eines Alkyl-Radikals und Chlorwasserstoff. Das Alkyl-Radikal seinerseits tritt mit einer Chlor-Molekel in Reaktion, wobei sich eine Alkylchlorid-Molekel und ein Chlor-Atom bilden. Durch dieses Chlor-Atom wird von neuem der gleiche Reaktionsmechanismus ausgelöst, so daß es zum Ablauf einer Reaktionskette kommt.

²⁾ Vgl. z. B. *H.-J. Schumacher*, diese Ztschr. 40, 613 [1936]; 58, 501 [1940]; *J. Stauff* u. *H.-J. Schumacher*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 48, 271, 550 [1942]; diese Ztschr. 55, 341 [1942]; *Schumacher* u. *Stauff*, *Cochu* u. *Wassiljewa*, Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 3183 [1919]; *Baskerville* u. *Riederer*, Ind. Engng. Chem. 5, 5 [1918].



Die Quantenausbeute, d. i. der Quotient aus umgesetzten Kohlenwasserstoff-Molekülen und absorbierten Energiequanten beträgt beim Arbeiten im wissenschaftlichen Laboratorium, wo man durch Verwendung von reinstem, frisch destilliertem Chlor und ebensolchem Kohlenwasserstoff unter Anwendung von Quarz-Gefäßen die Möglichkeit hat, alle kettenabbrechenden Faktoren weitgehend auszuschalten, 30 000—40 000, während sie in der Praxis oft nur den zehnten Teil davon ausmacht. Kettenabbruch erfolgt u. a. durch Rekombination von Chlor-Atomen zu Chlor-Molekülen, durch Reaktion eines Alkyl-Radikals mit einem Chlor-Atom statt mit einer Chlor-Molekel durch typische Kettenabbrecher, wie Sauerstoff, der sich mit den Alkyl-Radikalen sogleich zu Peroxyden umsetzt, durch Wandreaktionen usf.

In letzter Zeit ist ein interessanter Chlorierungsprozeß bekannt geworden, der seinen Ablauf einer Kettenreaktion verdankt, der aber im völligen Dunkel vor sich geht. Es ist dies die Chlorierung von Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von radikalbildenden Substanzen, wie Bleitetraäethyl oder Diazomethan⁸⁾.

Leitet man in einen im völligen Dunkel befindlichen flüssigen Paraffin-Kohlenwasserstoff Chlor ein, so erfolgt praktisch keine Chlorierung. Diese setzt aber sofort stürmisch ein, wenn man geringe Mengen von z. B. Bleitetraäethyl dadurch einbringt, daß man neben Chlor durch eine zweite Düse Stickstoff oder Kohlensäure einleitet, die vorher durch eine Waschflasche mit Bleitetraäethyl hindurchgingen.

Man kann für den sich abspielenden Reaktionsverlauf mit einiger Wahrscheinlichkeit etwa folgende Teilreaktionen annehmen:

$$\begin{array}{l} \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_5 - + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \sim 30 \text{ Cal} \\ \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 - + \text{Cl} + \sim 15 \text{ Cal} \\ \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 + \text{Cl} \longrightarrow \text{PbCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 - + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \sim 20 \text{ Cal} \\ \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + 2 \text{ Cl}_2 \longrightarrow \text{PbCl}_3 + 2 \text{ C}_2\text{H}_5\text{Cl} + 2 \text{ C}_2\text{H}_5 + 65 \text{ Cal} \end{array}$$

In diesem Schema sind nur die wesentlichsten Zwischenstufen aufgeführt. Tatsächlich mag sich noch eine Reihe ähnlicher Reaktionen abspielen, bei denen aber als wesentlichstes Endergebnis ebenfalls Alkyl-Radikale und u. U. Chlor-Atome auftreten, so daß dadurch schließlich dieselben Bedingungen geschaffen sind wie bei der Lichtchlorierung, bei der ebenfalls Chlor-Atome und Alkyl-Radikale entstehen. (Diese Überlegungen wurden im hiesigen Laboratorium von Dr. K. H. Geib angestellt.)

Für die technische Durchführung der photochemischen Chlorierung sind die verschiedensten Ausführungsformen schon frühzeitig patentrechtlich geschützt worden⁹⁾.

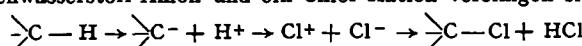
Besonderes Interesse hat seit jeher die Chlorierung des Methans bis zur Tetrachlorid-Stufe beansprucht¹⁰⁾, während in neuerer Zeit auch die Lichtchlorierung von n- und i-Butan wieder eingehend bearbeitet wurde¹¹⁾. Durch ein von der I. G. letzthin ausgearbeitetes photochemisches Chlorierungsverfahren, welches den Kohlenwasserstoff-Dampf und das Chlor im Gegenstrom führt, ist es möglich geworden, auch Erdölfractionen, besonders unter Vermeidung von Di- und Polychlorid-Bildung, zu verarbeiten¹²⁾.

Die katalytische Chlorierung.

Die katalytische Chlorierung kann ebenfalls sowohl bei den gasförmigen als auch flüssigen Kohlenwasserstoffen durchgeführt werden. In der flüssigen Phase finden die sog. Chlor-Überträger ausgedehnte Verwendung, Substanzen, die befähigt sind, mit Chlor leicht dissoziierbare Verbindungen zu geben, die selbst unter Bildung von aktivem Chlor in Form von Ionen wieder zerfallen. Die wichtigsten unter ihnen sind z. B. Jod¹³⁾, Schwefel, Phosphor¹⁴⁾, Antimon¹⁵⁾, Eisen¹⁶⁾, Zinn¹⁷⁾, Silicium¹⁸⁾ in Form ihrer Chloride usw. Bei der Chlorierung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe dienen die katalytisch wirkenden Kontaktmassen als Chlor-Überträger. Sie wirken durch ihre aktiven Zentren, die im Sinne der Taylorschen Theorie befähigt sind, das Chlor zu ionisieren. Die zur Verwendung kommenden Kontakte sind sehr verschieden, z. B. Aktivkohle¹⁹⁾, Kieselgur, Bimsstein²⁰⁾, Tonerde, Kaolin, Silicagel, Bauxit entweder allein oder getränkt mit Metallsalzen, besonders Kupfer-Salzen²¹⁾.

- ¹³⁾ Vgl. F. F. Rust u. W. E. Vaughan, J. org. Chemistry 5, 449 [1940].
- ¹⁴⁾ Z. B. Pentan-Chlorierung A. P. 1 379 867 (*Du Pont*) Österr. Pat. 88 641 (C 1921 IV. 585). Methan-Chlorierung, *U.S. Pat.* 88 298 (C 1923 II. 996 *Leiser u. Ziffer*).
- ¹⁵⁾ Holl. Pat. 7988. A. P. 1 459 777, DRP. 491 816 (C 1933. I. 1012. I. G. *SdI u. Runkel*) F. P. 816 890 (C 1937. II. 3880. I. G.); Canad. Pat. 897 626 u. 897 627 (C 1942. II. 1402 *Dow Chemical Co.*).
- ¹⁶⁾ Brit. Pat. 372 028 (C 1938. II. 985. N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.); A. P. 1 954 488 (C 1934. II. 3181. *Dow Chemical Co.*).
- ¹⁷⁾ Brit. Pat. 474 922 (C 1938. I. 1874); F. P. 818 251 (C 1938. I. 179); I. G.
- ¹⁸⁾ Vgl. H. E. Fierz-David, Naturwiss. 17, 18 [1929].
- ¹⁹⁾ F. P. 773 679 (C 1935. I. 3579. I. G.).
- ²⁰⁾ Belg. Pat. 350 829 (C 1930. I. 2181), Polanyi u. Bogdandy, Brit. Pat. 289 795, 296 021.
- ²¹⁾ A. P. 1 801 873 (C 1931. II. 1830. *Dow Chemical Co.*).
- ²²⁾ Ind. Engng. Chem. 31, 1239 [1939] C 1940. II. 1181; vgl. ferner T. D. Stuart u. D. M. Smith, J. Amer. chem. Soc. 51, 3082 [1929]; C 1930. I. 958.
- ²³⁾ F. P. 745 543, Brit. Pat. 399 991 (N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.).
- ²⁴⁾ A. P. 2 094 292 (C 1936. II. 2611, *Dow Chemical Co.*, Grebe, Reilly u. Wiley, vgl. ferner A. P. 2 140 500, *Dow Chemical Co.* (C 1939. I. 9625), s. a. E. T. McBee u. H. B. Hass, Ind. Engng. Chem. 33, 187 (1941).
- ²⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 53, 9728 [1931].
- ²⁶⁾ J. phys. Chem. 59, 859 [1935], C 1936. I. 1841.
- ²⁷⁾ J. org. Chem. 5, 449 [1940]; C 1941. I. 508.
- ²⁸⁾ A. P. 2 170 801 (C 1940. I. 787. *Dow Chemical Co.*); F. P. 818 251, 816 957; D. R. P. 695 048 (I. G.); A. P. 2 018 345, 2 004 072; Canad. Pat. 374 241 (*Purdue Research Foundation*), C 1936. I. 3012, 3007. Mason u. Wheeler, J. chem. Soc. (London) 1931, 2282; C 1931. II. 8427; A. P. 1 950 720, C 1934. II. 881, *Universal Oil Products Co.*; F. P. 816 957 (C 1937. II. 3880. I. G.); A. P. 2 170 801. C 1940. I. 787. *Dow Chemical Co.*; A. P. 2 249 922 (C 1942. I. 1429), *Shell Development Co.*

Die katalytischen Chlorierungsprozesse sind im allg. unempfindlich gegen Kettenabbrüche, die die photochemische Chlorierung stark stören. Sie verdanken ihren Ablauf wahrscheinlich einem kryptoionischen Reaktionsmechanismus, bei dem der Katalysator eine Polarisation der Chlor-Moleküle hervorruft. Die Chlorierung läuft dann gemäß dem allgemeinen Chemismus der kationischen Substitution ab, d. h. das Chlor-Anion und ein Proton bzw. das Kohlenwasserstoff-Anion und ein Chlor-Kation vereinigen sich



Durch die Unempfindlichkeit der katalytischen Chlorierungsprozesse gegenüber Kettenabbruch ist es auch möglich geworden, bei dieser Art der Chlorierung Verfahren zu entwickeln, die eine totale Ausnutzung des Chlors anstreben, in dem bei Gegenwart von Sauerstoff oder solchen enthaltenden Gasen unter Anwendung eines dem Deacon-Kontaktes ähnlichen Katalysators gearbeitet wird, der als dem gebildeten Kohlenwasserstoff sofort wieder Chlor frei macht¹⁵⁾. Besondere Bedeutung hat dieses Verfahren bei den leicht oxydablen aliphatischen Kohlenwasserstoffen noch nicht erlangt, wenn auch die Explosionsgefahr durch Zugabe von Wasserdampf als Verdünnungsmittel beträchtlich verringert werden kann. Ein ähnlicher Chlorierungsprozeß wird aber beim Benzol, bei der Phenol-Herstellung nach dem Raschig-Verfahren bereits technisch durchgeführt¹⁶⁾.

Während die katalytische Chlorierung im kondensierten System bei Gegenwart von Chlor-Überträgern durch Löslichkeit im Kohlenwasserstoff oder in dem für die Chlorierung verwendeten Lösungsmittel (z. B. CCl_4 ¹⁷⁾) meistens als homogene Katalyse verläuft, kann diese Reaktionsweise auch in der Gasphase durchgeführt werden, indem man z. B. bei Gegenwart von Kalium-, Natrium¹⁸⁾ oder Antimonpentachlorid-Dampf¹⁹⁾ arbeitet. Durch die Arbeiten von Deanesly²⁰⁾, ferner Groll u. Hearne²¹⁾ wurde neuerdings gezeigt, daß auch geringe Mengen Olefine in homogener Reaktion die Chlorierung der gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe zu katalysieren imstande sind unter Bedingungen (Dunkelheit, niedere Temperatur), bei denen ohne Olefine praktisch keine Reaktion stattfindet. Diese Erkenntnis ist auch patentrechtlich geschützt worden²²⁾.

Salzbadchlorierung²³⁾.

Die katalytische Chlorierung gasförmiger Kohlenwasserstoffe kann auch so durchgeführt werden, daß der betreffende Kohlenwasserstoff und das Chlor durch ein niedrigschmelzendes flüssiges, auf die Reaktionstemperatur erhitztes Gemisch aus z. B. Natrium-Calcium-Aluminiumchlorid, das noch Zink-Magnesium- oder Wismutchlorid enthalten kann, hindurchgeleitet werden. Eine solche Arbeitsweise ermöglicht eine gute Temperaturkontrolle, was bei den stark exothermen Reaktionen sehr erwünscht ist. Unter Verwendung geeigneter Katalysatoren kann bei hochchlorierten Verbindungen eine gleichzeitige Spaltung der C-C-Bindung unter Bildung von ungesättigten Chloriden und Tetrachlorkohlenstoff eintreten.

Die thermische Chlorierung.

Die thermische Chlorierung geht in Abwesenheit von Katalysatoren und Licht vor sich und wird vorzugsweise bei den gasförmigen Kohlenwasserstoffen durchgeführt. Diese läßt sich als solche streng genommen nur im kleinen Maßstab im wissenschaftlichen Laboratorium ausführen. In der Technik verläuft diese Art der Chlorierung meist als sog. thermokatalytische Reaktion, da ja oft die Wände des Reaktionsfens katalytische Wirkungen ausüben vermögen.

Die rein thermische Chlorierung verläuft, wie die Untersuchungen von Pease u. Walz²⁴⁾, Juster u. Reyerson²⁵⁾ und neuerdings auch von Rust u. Vaughan²⁶⁾ gezeigt haben, als Kettenreaktion, denn sie unterliegt einer starken Hemmung durch Sauerstoff oder Stickoxyd. Die Chlor-Atome, die bei der photochemischen Reaktion durch die Lichtenergie gebildet werden, verdanken hier ihre Entstehung einer thermischen Dissoziation der Chlor-Moleküle. Die Aktivierungsenergie liegt deshalb auch bei der thermischen Chlorierung bei etwa 20 000 Cal/Mol, während sie bei der katalytischen Chlorierung nur etwa 12 000 Cal/Mol beträgt.

Auch für die thermische Chlorierung haben sich im Laufe der Zeit die verschiedensten, für die Chlorierung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe allgemein gültigen Ausführungsformen ergeben²⁷⁾.

Besondere Verfahren wurden sowohl für die Hochtemperaturchlorierung von Methan,²⁸⁾ Propan, n- und i-Butan²⁹⁾ als insbes. für die Pentane entwickelt, deren Chlorierung im Hinblick auf die Gewinnung von Amylchloriden, den Ausgangsprodukten vieler später noch zu erörternder Synthesen intensiv bearbeitet wurde³⁰⁾. Für die thermische Chlorierung der höhermolekularen, unter Normalverhältnissen flüssigen Kohlenwasserstoffe unter bestmöglichlicher Gewinnung von Monosubstitutionsprodukten wurde vor einiger Zeit von der I. G. ein Verfahren ausgearbeitet, welches die Monochloride mit etwa 95%iger Ausbeute liefert³¹⁾.

Hochdruckchlorierung.

Neuerdings wurde die thermische Chlorierung im Laboratorium in der Gasphase auch unter Druck durchgeführt³²⁾.

Arbeitet man dabei außerdem noch bei hohen Temperaturen und unter Anwendung eines großen Chlor-Überschusses, so erleiden die dabei entstehenden, mit Chlor überladenen Produkte eine Spaltung in niedermolekulare hochchlorierte Verbindungen, die stabil sind, wie Tetrachlorkohlenstoff, Hexachlorbutadien u. a. Man bezeichnet diesen Vorgang als „Chlorolyse“, ein Begriff, der von H. B. Hass u. Mitarb. in die Literatur eingeführt wurde.

Bei einer Temperatur von 400° und 500 Atm. Druck unter Vermeidung von Kohleabscheidung durch einen großen Chlor-Überschuß werden z. B. aus Pentan 90% d. Th. an Tetrachlorkohlenstoff und 10% Hexachloräthan gebildet. Desgl. entstehen aus Hexan oder Oktan bei 100 Atm. und 300—360° Tetrachlorkohlenstoff und Hexachlorbutadien³³⁾.

Praktische Bedeutung hat die thermische Chlorierung bisher nur bei der Herstellung der Amylchloride aus Pentan erlangt.

Besondere Chlorierungsverfahren.

1. Chlorierung mit chlor-abgebenden Substanzen

a) Antimonpentachlorid

Bei der Behandlung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen mit Antimonpentachlorid in der Hitze tritt Chlorierung ein, wobei Antimontrichlorid und Alkylchlorid gebildet werden. Das Antimontrichlorid kann dann für sich in einem neuen Prozeß wieder zum Pentachlorid aufchloriert werden. Diese Arbeitsweise stellt einen Spezialfall der katalytischen Chlorierung mittels Antimonpentachlorid als Chlor-Überträger dar, bei welcher der Chlor-Verlust des Pentachlors sofort durch Einleiten von Chlor in das Reaktionsgemisch gedeckt wird³⁴⁾.

Da das Antimonpentachlorid für sich bevorzugt tertiäre Wasserstoff-Atome chlorieren soll, kann man mit seiner Hilfe Verzweigungen in Paraffin-Ketten feststellen³⁵⁾.

Moldawski u. Liuschitz haben auf dieser Eigenschaft ein titrimetrisches Verfahren zur Feststellung von Verzweigungen in Paraffin-Kohlenwasserstoffen aufgebaut, indem das durch die bevorzugte Chlorierung der tertiären Wasserstoff-Atome entstehende Antimonchlorid mit Kaliumbromat bei Gegenwart von Methylorange bestimmt wird³⁶⁾.

b) Sulfurylchlorid und Phosgen

Besonders für die Chlorierung von Methan in der Gasphase wurde die Verwendung von Sulfurylchlorid³⁷⁾ oder Phosgen³⁸⁾ vorgeschlagen. Neuerdings ist die Chlorierung auch der höhermolekularen flüssigen Paraffin-Kohlenwasserstoffe mittels Sulfurylchlorid durch die Gegenwart von Peroxyden, wie Benzoylperoxyd oder Ascaridol, ermöglicht worden³⁹⁾. Während organische Peroxyde bei der Chlorierung mittels freien Chlors wenig wirksam sind, ihre Wirkung an die des Lichts jedenfalls keineswegs heranreicht⁴⁰⁾, beschleunigen sie die Chlorierung der Paraffin-Kohlenwasserstoffe mit Hilfe von Sulfurylchlorid sehr stark. Dieses Verfahren ist besonders für die Chlorierung im Laboratorium gut geeignet und erlaubt bei Anwendung guter Kühlung zur Zurückhaltung des durch die abziehenden Reaktionsgase ($\text{SO}_2 + \text{HCl}$) mitgeführten Sulfurylchlorids seine quantitative Ausnutzung⁴⁰⁾.

2. Chlorierung mit Chlorwasser

Diese Art der Chlorierung wird vorzugsweise bei den hochmolekularen Paraffin-Kohlenwasserstoffen wie beim „Paraffin“ selbst, bei Vaseline, Ozokerit, Montanwachs usw. vorgeschlagen. Man arbeitet dabei meistens unter Druck⁴¹⁾. Durch Weldon-Schlamm oder Brauns-

²⁸⁾ Brit. Pat. 342 329 (C 1931. II. 629).

²⁹⁾ A. P. 2 105 733 (C 1938. I. 4533). *Purdue Research Foundation*, A. P. 2 004 072 (C 1936 I. 8012, P. R. F.)

³⁰⁾ A. P. 1 758 351 (C 1931. I. 150); D.R.P. 610 660 (C 1935. II. 920); A. P. 2 064 413, (C 1937. I. 3714), *Sharples Solvents Corp.*

³¹⁾ D. R. P. 695 048, C 1940. II. 3103 (Paul Heisel).

³²⁾ E. T. McBee, H. B. Hass u. I. A. Pianetti, Ind. Engng. Chem. 33, 185 [1941] C 1941. II. 1954].

³³⁾ Ebnd. 38, 176, 181 [1941].

³⁴⁾ Brit. Pat. 195 345 (C 1924. I. 1866, *Holzverkühlungsindustrie*); Amer. Pat. 1 677 831 [1928], vgl. dagegen Amer. Pat. 1 754 656 [1930].

³⁵⁾ A. Schaeorschmidt, diese Ztschr. 44, 474 [1931], C 1931. I. 2931; A. Schaeorschmidt u. M. Marder, ebenda 46, 151 [1933], F. Fischer u. H. Koch, Brennstoff-Chem. 13, 428 [1932].

³⁶⁾ Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.], 5, 422 [1935].

³⁷⁾ D. R. P. 413 724 [1921], *Elektrochem. Werke Bossard, Steinitz u. Hauser*, Amer. Pat. 1 765 601 [1930].

³⁸⁾ D. R. P. 292 089 [1914], *Hochstetter*.

³⁹⁾ Kharasch u. Brown, J. Amer. chem. Soc. 61, 2142 [1939]; 62, 3435 [1940].

⁴⁰⁾ M. S. Kharasch u. Berkman, J. org. Chemistry. 6, 810 [1941]; vgl. ferner J. amer. chem. Soc. 61, 3432 [1939]; 62, 925 [1940], C 1940. II. 928.

⁴¹⁾ Amer. Pat. 2 022 619 (C 1936. I. 3097, *Texas Comp. W. Gallsworth*).

stein wird die Chlorierung begünstigt und außerdem eine bessere Chlor-Ausnutzung erzielt⁴²⁾. Andere Verfahren arbeiten dabei im schwach alkalischen Medium⁴³⁾, alle erzielen aber durch die nebenbei einhergehende Bleichwirkung helle Produkte.

Praktische Bedeutung haben alle diese Verfahren bisher nicht erlangt.

Herstellung von Alkylchloriden auf anderen Wegen als durch direkte Chlorierung.

Hier gibt es im allg. zwei technisch leicht gangbare Möglichkeiten,

1. Ersatz der Hydroxyl-Gruppe in Alkoholen durch Chlor,

2. Addition von Chlorwasserstoff an Olefine.

Der Ersatz der Hydroxyl-Gruppe in aliphatischen primären Alkoholen durch Chlor kann leicht durch Veresterung mit Chlorwasserstoff⁴⁴⁾ oder durch Reaktion mit Thionylchlorid durchgeführt werden⁴⁵⁾. Die Umsetzung mit Phosphorchloriden spielt keine Rolle.

Interesse hat die Chlorwasserstoff-Addition an endständigen Olefinen, u. zw. deswegen, weil sie unter Umgehung der Alkohole, von denen diejenigen höhermolekularer Natur teuer und knapp sind, eine Gewinnung von weitgehend endständig substituierten Alkylchloriden gestattet. Dieses Gewinnungsverfahren wurde auch von der Technik eingehend bearbeitet und die verschiedensten, meist katalytischen Ausführungsformen sind angegeben worden⁴⁶⁾, ohne daß es bisher praktische Bedeutung erlangt hätten.

Wir kehren nun zur Beantwortung der drei vorhin aufgestellten Fragen zurück.

Hinderung der Di- und Polychlorid-Bildung.

Um die Di- und Polychlorid-Bildung weitgehend zu vermeiden, verfährt man so, daß man sich beim Chlorierungsprozeß mit einem Teil umsatz des Kohlenwasserstoffs begnügt und den nicht umgesetzten Anteil nach Abtrennung von den Chlorierungsprodukten wieder in den Prozeß zurückführt. Eine einfache Gleichung bringt die Wirkung eines Kohlenwasserstoff-Überschusses bei der Chlorierung in bezug auf die Bildung von Polychloriden zum Ausdruck⁴⁷⁾.

$$X = K \cdot J$$

X = Gewichtsverhältnis der Monochloride zu den Polychloriden, J = Verhältnis der Kohlenwasserstoff-Moleküle zu den Chlor-Molekülen, K = Konstante, die von den Bedingungen abhängig ist.

Diese Gleichung gilt besonders für die photochemische und thermische Chlorierung.

Bei der katalytischen Chlorierung in flüssiger Phase bei Gegenwart von Chlor-Überträgern scheinen verschiedene, noch nicht ganz geklärte Momente eine Rolle zu spielen. So gibt z.B. Wertyporoch an⁴⁸⁾, daß es für das Verhältnis der Mono- zu den Dichloriden, gleiche prozentuale Umsätze jeweils vorausgesetzt, nicht gleichgültig ist, ob man bei der Chlorierung trockenes oder feuchtes Chlor anwendet oder ob man in Gegenwart von Chlor-Überträgern wie Jod oder Antimonpentachlorid arbeitet. Bei einem durchschnittlich 30%igen Umsatz stellt sich das Verhältnis von Mono- zu Dichlorierungsprodukten je nach den angewandten Versuchsbedingungen bei gleicher Temperatur wie folgt ein.

Tabelle 1.

| Art der Chlorierung | n-Pentan Mono : Dichlorid | i-Pentan Mono : Dichlorid | Hexan Mono : Dichlorid | Heptan Mono : Dichlorid | Cyclohexan Mono : Dichlorid |
|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| trocken . . . | 7 : 1 | 9 : 1 | 9 : 1 | 2 : 1 | 13 : 1 |
| feucht . . . | 10 : 1 | 12 : 1 | 8 : 1 | 3 : 1 | 7 : 1 |
| SbCl_3 als Katal. | 1 : 1 | 2,5 : 1 | 2 : 1 | 1 : 1 | 1 : 2* |
| Jod als Katal. | 1 : 1 | 1 : 1 | 1,5 : 1 | 2 : 1 | 4 : 1 |

* Dabei wurden außerdem noch 15% Trichlorierungsprodukte aufgefunden.

Unter der Annahme, daß schon chlorierte Kohlenwasserstoffe einer erneuten Chlorierung weder schwieriger noch leichter zugänglich sind, eine Annahme, die besonders bei der Substitution der höhermolekularen aliphatischen Kohlenwasserstoffe zutreffend sein wird, lassen sich die Anteile an Mono-, Di- und Polysubstitutionsprodukten, die bei einem bestimmten Umsetzungsgrad jeweils auftreten, rechnerisch ermitteln.

⁴²⁾ D. R. P. 673 521 (C 1939. II. 226, *Wirth*).

⁴³⁾ Brit. Pat. 482 658 (C 1938. II. 2379. I. C. I.).

⁴⁴⁾ Brit. Pat. 674 228, 283 877 (C 1929. I. 1396, I. G.); Brit. Pat. 191 002 (C 1928. II. 907, *Allenet u. Comp.*), *Norris u. Taylor*, J. Amer. chem. Soc. 64, 753 [1942], Amer. Pat. 1 784 423 [1930]; Amer. Pat. 1 852 063 [1923].

⁴⁵⁾ Vgl. z. B. Ind. Engng. Chem. 31, 255 (1939), *Clark u. Streight*, Trans. Roy. Soc. Canada Sect. III (3) 23, 77 (C 1930. I. 1759), *Lee Irvin Smith u. a.*, J. org. Chemistry 4, 334 (1939).

⁴⁶⁾ D. R. P. 369 702 (C 1923. II. 907, *Weiler ter Meer*). *Wibaut u. a.*, Koninkl. Akad. Wetensch. 33, 481 (1924); Amer. Pat. 2 097 750 (C 1938. I. 1217, *De Pont, Abraham*, J. chem. Soc. (London) 1938, 1605 (C 1937. I. 4239); Amer. Pat. 2 018 065 (C 1936. I. 1156, *Universal Oil Prod. Co.*), *D. M. Rudkovsky*, Arb. VI. allruss. Mendelejew Kongr. theoret. angew. Chemie 1932 [russ.], 2, II. 1, 715 [1935]. C 1936. II. 2269 Amer. Pat. 2 018 345 (C 1936. I. 3907, *Dow Chemical Corp.*).

⁴⁷⁾ Vgl. H. B. Hass, E. T. McBee u. P. Weber, Ind. Engng. Chem. 28, 333 [1930]; vgl. a. *Martin u. Fuchs*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 27, 150 (1921).

⁴⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 732 [1933]. Vgl. a. H. B. Hass, E. T. McBee u. L. F. Hirsch, Ind. Engng. Chem. 29, 1335 (1937).

Setzt man 1 Mol eines Kohlenwasserstoffs mit x Mol Chlor um, wobei x Grammatome Chlor in die Molekel eintreten, so bleiben e^{-x} Mol Kohlenwasserstoff übrig, während $x \cdot e^{-x}$ Mol Mono- und $x^{2/2} e^{-x}$ Mol Disubstitutionsprodukt entstehen^{49).}

Allgemein ist die Menge des entstehenden Polysubstitutionsproduktes durch folgende Gleichung gegeben:

$$mp = \frac{x^p}{p!} \cdot e^{-x}$$

mp = molare Menge des betrachteten Polysubstitutionsproduktes im Gemisch mit den anderen Substitutionsprodukten und dem unveränderten Kohlenwasserstoff, p = Anzahl der Chlor-Atome in der betrachteten Verbindung.

Unter Zuhilfenahme dieser Formeln ergibt sich das in Abb. 1 angegebene Kurvenbild, das unter den obigen Voraussetzungen der nicht selektiven Reaktion allgemein für die Substitution der höhermolekularen Paraffin-Kohlenwasserstoffe gelten kann.

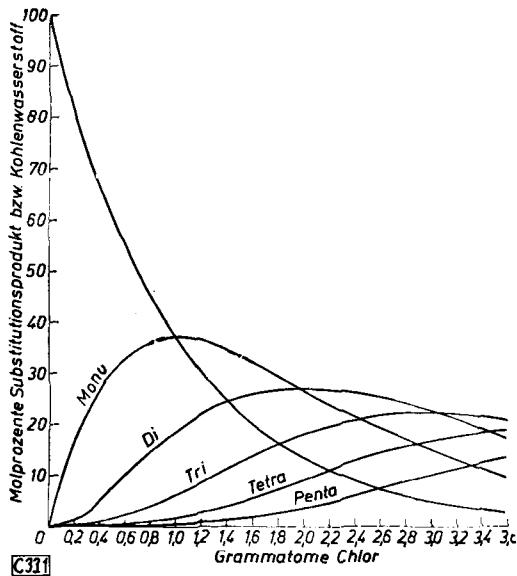


Abb. 1. Molare Verteilung von Kohlenwasserstoff, Mono-, Di- und Polysubstitutionsprodukten b. d. Substitution höhermolekularer aliphatischer Kohlenwasserstoffe unter der Voraussetzung einer durch den eingetretenen Substituenten unbbeeinflußten Weiterreaktion.

Auf der Abscisse sind die Grammatome Chlor aufgetragen, die in ein Mol Kohlenwasserstoff eingetreten sind, während auf der Ordinate die Molprozente der einzelnen dabei entstehenden Substitutionsprodukte einschließlich des nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffs angegeben sind.

Bei Einführung von 1 Grammatom Chlor in ein Mol Kohlenwasserstoff durch Chlorierung mit 1 Mol Chlor bilden sich z. B. unter der obigen Voraussetzung etwa 36,8 Mol% Monochlorid, 18,4 Mol% Dichlorid, 6,1 Mol% Trichlorid, 1,5 Mol% Tetrachlorid, 0,3 Mol% Pentachlorid, während 36,8 Mol% Kohlenwasserstoff unangegriffen bleiben.

Unter der Annahme, daß in jede Molekel Kohlenwasserstoff nur 1 Chlor-Atom eintritt, müssen 100 Mol% Monochlorid entstehen^{50).}

Die Arbeitsweise der Anwendung eines Kohlenwasserstoff-Überschusses ist relativ einfach bei der Verarbeitung der unter Normalverhältnissen gasförmigen Kohlenwasserstoffe, u. zw. deswegen, weil sich der Ausgangs-Kohlenwasserstoff und das Chlorierungsprodukt beträchtlich im Siedepunkt unterscheiden. Man hat also die den Reaktionsofen verlassenden Gase, die bei dem angestrebten vollständigen Chlor-Umsatz aus nicht umgesetztem Ausgangsmaterial, Chlorwasserstoff und Chlorierungsprodukt bestehen, unter Bedingungen zu trennen, bei denen der ursprüngliche Kohlenwasserstoff gasförmig bleibt.

Zur Gewinnung des als Ausgangsprodukt für die Fabrikation von Bleitetraäthyl benötigten *Chloräthyls*, soweit dies durch direkte Chlorierung von Äthan vorgenommen wird, kann man z. B. so vorgehen, daß man Chlor und Äthan, im Verhältnis 1 : 5 gemischt, bei höheren Temperaturen (300—350°) über einen Katalysator schickt, wobei das Chlor vollständig ausreagiert⁵¹⁾. Das den Reaktionsofen verlassende Gasgemisch, bestehend aus Äthan, Chlorwasserstoff und den Chlorierungsprodukten, wird durch Waschen mit Wasser vom Chlorwasserstoff befreit und hernach einer Nachwäsche mit Natronlauge und Trocknung mit konz. Schwefelsäure unterworfen. Hierauf wird das Gemisch komprimiert, wobei

sich die Chlorierungsprodukte verflüssigen, während das Äthan am Kopf einer Druckkolonne entweicht und wieder in den Prozeß zurückgeführt werden kann. Aus dem Rückstand, der nur noch die Chlorierungsprodukte des Äthans, u. zw. hauptsächlich Monochloräthan enthält, wird dieses aus einer anderen Druckkolonne abdestilliert. Die geringen Anteile an Di- und Polychlorierungsprodukten bleiben dann hier im Rückstand.

Schwieriger gestaltet sich die Prozeßführung bei der Chlorierung der höhermolekularen Paraffin-Kohlenwasserstoffe vom Typus des Dodekans oder Hexadekans. Bei diesen Molekellgrößen ist der Siedepunktsunterschied zwischen Ausgangs- und Reaktionsprodukten nur mehr gering, weshalb zur Trennung gut wirkende Rektifikationskolonnen nötig sind. Die Rektifikation muß bei möglichst niedriger Temperatur, also niederem Druck durchgeführt werden, weil sonst die Gefahr besteht, daß sich das Chlorierungsprodukt unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Olefin-Bildung zersetzt.

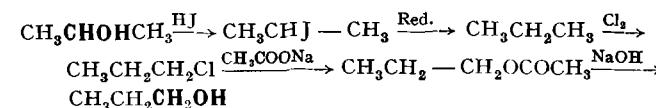
Durch den geringen Siedepunktsunterschied ist es auch bedingt, daß für die Chlorierung möglichst schmale Kohlenwasserstoff-Fraktionen verarbeitet werden müssen, weil sonst Überschneidungen zwischen dem Monochlorid des niedrigstsiedenden Kohlenwasserstoffs mit dem höchstsiedenden unchlorierten Kohlenwasserstoff auftreten würden.

Die Isomerenbildung bei der Monochlorierung gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

1. Gasförmige aliphatische Kohlenwasserstoffe

Was die Bildung der einzelnen Isomeren bei der Monosubstitution der unter Normalverhältnissen gasförmigen Kohlenwasserstoffe durch Chlor betrifft, herrschten bis vor einiger Zeit einander noch sehr widersprechende Angaben und Auffassungen. So bestritt z. B. Schorlemmer 1869 noch die Bildung von Isopropylchlorid bei der Chlorierung von Propan⁵²⁾. Er erhielt nämlich bei der Umsetzung des dabei entstehenden Monochlorids mit Natriumacetat und Eisessig bei 200° nur n-Propylacetat, welches bei der Verseifung n-Propylalkohol ergab.

Da Schorlemmer das für die Chlorierung verwendete Propan aus Isopropyljodid durch Reduktion mit Zink und Salzsäure hergestellt hatte, sah er in folgendem Weg eine allgemeine Möglichkeit, von sekundären Alkoholen zu primären zu gelangen:



Die Tatsache, daß bei 200° das sekundäre Propylchlorid mit Natriumacetat beinahe quantitativ unter Propylen-Bildung reagiert und somit verloren geht, war Schorlemmer damals unbekannt.

Das verschiedene Verhalten der einzelnen Monochloride gegenüber gewissen Reagentien ist, wie später noch öfter gezeigt werden wird, häufig der Grund, daß die prozentuale Verteilung der Isomeren von verschiedenen Forschern verschieden angegeben wird.

So berichtete in neuerer Zeit Ayres⁵³⁾, daß bei der Chlorierung von n-Pantan etwa 50% primäre und 50% sekundäre Chloride gebildet werden, eine Angabe, aus der geschlossen werden könnte, daß alle Wasserstoff-Atome im Pantan mit gleicher relativer Geschwindigkeit reagieren.

Im n-Pantan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ sind sechs primäre und sechs sekundäre Wasserstoff-Atome vorhanden und man würde, eine nicht selektive Chlorierung angenommen, 50% primäre und 50% sekundäre n-Amylchloride erwarten. Die Übereinstimmung ist in der Tat vollständig.

Ayres erzielt seine Werte auf indirektem Wege, nämlich durch Feststellung des prozentualen Verhältnisses bei den Amylalkoholen, die durch Verseifung aus den Chloriden erhalten wurden. Diese Umwandlung der Chloride in die Alkohole umfaßt aber ein längeres Erhitzen unter Druck auf etwa 170° bei Gegenwart von Wasser, Ätznatron und Natriumoleat, Bedingungen, bei denen die primären Chloride praktisch quantitativ in die dazugehörigen Alkohole übergehen, während die sekundären Chloride teilweise in flüchtige Olefine und Chlorwasserstoffe zerfallen.

Dadurch wird eine zwangsläufige Anreicherung an primärem Amylalkohol herbeigeführt. Untersucht man aber die Zusammensetzung der Amylchloride vor der Verseifung, so bestehen diese, wie später noch genauer gezeigt werden wird, nur zu etwa 25% aus primärem Chlorid.

⁴⁹⁾ e = Basis des nat. Logarithmus.

⁵⁰⁾ Diese Feststellungen wurden im hiesigen Laboratorium von Dr. Grünert getroffen.

⁵¹⁾ Vgl. z. B. D. R. P. 721411 [1942] I.G., Dachauer, Schintz, Flemming, D. R. P. 720079 [1942] I.G.; Herold, Grimm, Saxauer, Amer. Pat. 2249922 (C 1942. I. 1429). Shell Development Co., W. E. Vaughan u. F. F. Rust.

⁵²⁾ Liebigs Ann. Chem. 150, 209; 152, 152 [1869].

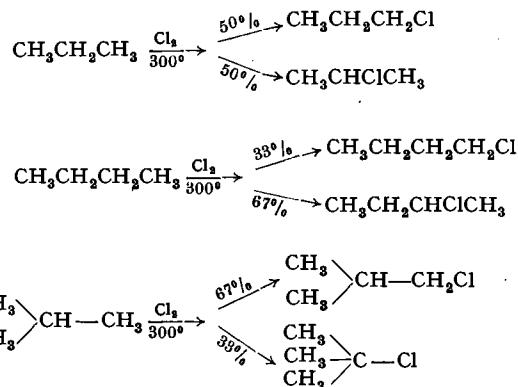
⁵³⁾ Ind. Engng. Chem. 21, 899 [1929]; vgl. a. L. Clark, ebenda 22, 439 [1930].

Aus ähnlichen Gründen ist es auch nötig, schon während der Chlorierung der Kohlenwasserstoffe Bedingungen einzuhalten, unter denen keine pyrolytische Spaltung der neu gebildeten Substitutionsprodukte eintritt. Bekanntlich nimmt die thermische Beständigkeit der Chloride in der Richtung primär → sekundär → tertiär ab^{54).}

Da die Chlorwasserstoff-Abspaltung in Gegenwart von Katalysatoren bereits bei niederen Temperaturen und je nach Katalysator in verschiedenen Ausmaßen erfolgt, scheint es, als ob es bei der Chlorierung der gasförmigen Paraffin-Kohlenwasserstoffe möglich wäre, durch die Wahl des Katalysators und bestimmter Temperaturbedingungen die Substitution im Hinblick auf die Bildung von primären Chloriden zu begünstigen, während in Wirklichkeit der Katalysator bei der betreffenden Temperatur die nicht primären Chloride bevorzugt in Olefine spaltet. Bei Durchführung solcher Versuche ist daher eine genaue Abgasanalyse unerlässlich.

Unter Ausschaltung aller Fehlerquellen wurde in letzter Zeit die direkte Chlorierung von Propan, n- und i-Butan und n- und i-Pentan bei 300° und höheren Temperaturen sowie teilweise in flüssiger Phase (Tetrachlorkohlenstoff-Lösung) bei 30° von Hass u. Mitarbeitern untersucht^{55).} Diese Forscher konnten auf Grund eines sehr umfangreichen experimentell erarbeiteten Tatsachenmaterials feststellen, daß immer alle theoretisch möglichen isomeren Monochloride entstehen und daß diese in einem ganz bestimmten durch die Anzahl und die relative Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Wasserstoff-Atomtypen gegebenen Verhältnis zueinander gebildet werden.

Sie fanden, daß bei der Chlorierung von Propan bei 300° die beiden isomeren Propylchloride etwa im Verhältnis 1 : 1, bei der Chlorierung von n-Butan unter den gleichen Bedingungen die beiden Butylchloride 1-Chlor-butanol und 2-Chlor-butanol etwa im Verhältnis 1 : 2 und aus Isobutan die beiden Chloride, primäres Isobutylchlorid und tertiäres Butylchlorid, etwa im Verhältnis 2 : 1 entstehen.



Die einzelnen Monochloride wurden durch rektifizierende Destillation mittels gut wirkender Destillationskolonnen unter hohem Rücklaufverhältnis isoliert.

Gesetzmäßigkeiten in bezug auf die Isomerenbildung bei der direkten Chlorierung der gasförmigen aliphatischen Kohlenwasserstoffe.

An Hand dieser Versuchsergebnisse konnte unter Zugrundelegung der genauen Werte festgestellt werden, daß die verschiedenen Wasserstoff-Atomtypen in den obengenannten aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei 300° in der Gasphase immer im relativen Verhältnis primär : sekundär : tertiär = 1 : 3,25 : 4,43 substituiert werden, d. h., daß, wenn das primäre Wasserstoff-Atom einer Methyl-Gruppe mit der Geschwindigkeit 1 reagiert, dann das sekundäre Wasserstoff-Atom einer Methylen-Gruppe 3,25 und das tertiäre Wasserstoff-Atom einer Methin-Gruppe 4,43 mal häufiger substituiert wird.

Diese Gesetzmäßigkeit, an der weder Katalysatoren noch ultraviolettes Licht etwas ändern, ist, allerdings auch nur begrenzt, von der Temperatur abhängig. Mit höherer Temperatur, also bei der Gasphaschlorierung über 300°, suchen sich die Verhältniszahlen der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Wasserstoff-Atome immer mehr dem Wert 1 : 1 : 1 anzugeleichen, d. h., die Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Was-

serstoff-Atome werden mit steigender Temperatur allmählich geringer. Bei Temperaturerniedrigung tritt der umgekehrte Fall ein. Es ließen sich aber bis jetzt keine Bedingungen finden, bei denen die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Wasserstoff-Atome gleich werden.

Bei der Chlorierung von Propan in der Gasphase bei 300° werden etwa 50% 1-Chlor-propan und etwa 50% 2-Chlor-propan gebildet. Bei 600° ist das Verhältnis etwa 60 : 40, während bei Annahme der gleichen relativen Reaktionsgeschwindigkeit von primärem und sekundärem Wasserstoff-Atom das Verhältnis 75 : 25 sein müßte.

Aus der Tab. 2 ist der Einfluß der Temperatur auf die Bildung der isomeren Monochloride bei der thermischen Chlorierung von Propan zu ersehen^{56).}

Tabelle 2.

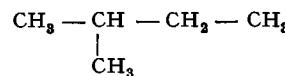
| Temperatur | % 1-Chlor-propan | % 2-Chlor-propan |
|------------|------------------|------------------|
| 65° | 38,8 | 61,2 |
| 80° | 40,7 | 59,3 |
| 300° | 47,6 | 52,4 |
| 475° | 53,9 | 46,1 |
| 490° | 55,7 | 44,3 |
| 550° | 58,4 | 41,6 |
| 600° | 57,8 | 42,2 |

Höhere Chlorierungstemperaturen können wegen der dann eintretenden Pyrolysegefahr kaum angewendet werden, da durch die leichtere Zersetzung des 2-Chlor-propans, also aus anderem Grunde, eine Anreicherung an 1-Chlor-propan eintritt.

Leitet man z. B. Isobutan bei 450° mit Chlor durch ein Stahlrohr, so bilden sich etwa 99% primäres Isobutylchlorid. Dies würde anzeigen, daß Eisen ein Katalysator ist, der die Chlorierung der primären Wasserstoff-Atome begünstigt, wenn nicht die Olefin-Bildung darauf hinweisen würde, daß unter solchen Bedingungen das tertiäre Butylchlorid sich quantitativ unter Isobuten-Bildung zersetzt. Ohne Katalysator würden etwa 30% tertiäres Butylchlorid gebildet werden^{57).}

Die am Beispiel des Propans, n- und i-Butans festgestellten relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Wasserstoff-Atomtypen gestatten, das Verhältnis der einzelnen Isomeren, die bei der Chlorierung von n- und i-Pentan, bei der im ersten Falle drei, im letzteren vier Isomere entstehen, zu berechnen.

Isopentan (2-Methyl-butanol) z. B. besitzt insgesamt 12 Wasserstoff-Atome, von denen 9 primär und 2 sekundär gebunden sind, während eines tertiär gebunden ist.



Es sind daher, was die primären Wasserstoff-Atome anbelangt, insgesamt $9 \times 1 = 9$ Reaktionsgelegenheiten vorhanden, während sich für die zwei sekundären Wasserstoff-Atome $2 \times 3,25 = 6,5$ und für das tertiäre Wasserstoff-Atom $1 \times 4,43 = 4,43$, insgesamt also 19,93 Reaktionsgelegenheiten ergeben. Von diesen entfallen 9 Reaktionsgelegenheiten auf die primären Wasserstoff-Atome; es werden daher insgesamt $\frac{9 \cdot 100}{19,93} = 45,2\%$ primäre Chloride gebildet werden, u. zw. das 1-Chlor-2-methyl-butanol und das 1-Chlor-3-methyl-butanol. Diese stehen aber wiederum im Verhältnis 2 : 1 zueinander, da für die Bildung des ersten 6, für die des letzten 3 primäre Wasserstoff-Atome zur Verfügung stehen. An sekundärem Chlorid können sich $\frac{6,5 \cdot 100}{19,93} = 32,6\%$ 2-Chlor-3-methyl-butanol und an tertiärem Chlorid $\frac{4,43 \cdot 100}{19,93} = 22,2\%$ 2-Chlor-2-methyl-butanol bilden.

In der Tab. 3 sind die bei der thermischen Chlorierung von n- und i-Pentan in der Gasphase bei 300° erhaltenen Werte den berechneten gegenübergestellt.

Tabelle 3.

| Kohlenwasserstoff | 1-Monochlorid | | 2-Monochlorid | | 3-Monochlorid | | 4-Monochlorid | |
|-------------------|---------------|------|---------------|------|---------------|------|---------------|------|
| | gef. | ber. | gef. | ber. | gef. | ber. | gef. | ber. |
| n-Pentan | 23,8 | 23,5 | 48,8 | 51 | 27,4 | 25,5 | — | — |
| i-Pentan | 33,5 | 30,0 | 22 | 22 | 28 | 33 | 16,5 | 15 |

⁵⁴⁾ Vgl. z. B. C. R. Noller u. R. Dinsmore, J. Amer. chem. Soc. 54, 1025 [1932]; A. Bell u. R. H. Clark, Trans. Roy. Soc. Canada Sect. II [8] 29, 61 [1935]; C 1936 I, 4552.

⁵⁵⁾ Ind. Engng. Chem. 27, 1192 [1935]; 28, 333 [1936]; 29, 1387 [1937]; vgl. a. F. Asinger u. F. Ebeneder, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 347 [1942].

⁵⁶⁾ Neuerdings konnte von amerikanischer Seite gezeigt werden, daß bei der Gasphaschlorierung unter Druck ein Druckanstieg die primäre Substitution begünstigt. So beträgt das Verhältnis der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten von primärem zu sekundärem Wasserstoff-Atom beim Propan bei 300° unter Normaldruck 1 : 3,25 und stellt sich bei der gleichen Temperatur, aber bei einem Druck von etwa 70 at wie 1 : 2,60 ein. Die Gründe für dieses Verhalten sind noch nicht genau bekannt. H. B. Hass, E. T. McBee u. L. F. Hatsch, Ind. Engng. Chem. 29, 1335 [1937].

Bei der Durchführung der Chlorierung der niedermolekularen Kohlenwasserstoffe in flüssiger Phase (CCl_4 -Lösung oder unter Druck) tritt durch einen gegebenen Temperaturwechsel eine größere Differenz in den Reaktionsverhältniszahlen der primären, sekundären und tertiären Wasserstoff-Atome auf als in der Gasphase.

Während z. B. bei der Chlorierung von Isobutan bei 300° in der Gasphase 67% primäres Chlorid entsteht, steigt dieser Prozentsatz bei einer Temperaturerhöhung um 300° , also bei Durchführung des Prozesses bei 600° auf etwa 76% an.

Ungefähr der gleiche Anstieg ist im kondensierten System zu verzeichnen, wenn die Temperatur von 30° auf 100° gesteigert wird. In Tab. 4 sind diese Verhältnisse an Hand der Isobutan-Chlorierung übersichtlich zusammengestellt.

Tabelle 4.

| Temperatur | Chlorierungsbedingungen | % prim. Chlorid | % tert. Chlorid |
|------------|-------------------------|-----------------|-----------------|
| 80° | Gasphase | 57,5 | 42,5 |
| 300° | Gasphase | 67,0 | 33,0 |
| 400° | Gasphase | 70,2 | 29,8 |
| 600° | Gasphase | 76,5 | 23,5 |
| -55° | flüssige Phase | 42,0 | 58,0 |
| +30° | flüssige Phase | 64,0 | 36,0 |
| +100° | flüssige Phase | 75,0 | 25,0 |

Die Verhältnisse bei der Weiterchlorierung der Monochlorierungsprodukte der gasförmigen Kohlenwasserstoffe zu Di- und Polychloriden sind sehr verwickelt und noch keineswegs aufgeklärt. Über die Chlorierung im kondensierten System liegen neuere Untersuchungen von Tischtschenko u. Tschurbakow⁵⁸⁾ vor, welche die Chlorierung von primärem und sekundärem Butylchlorid für sich untersuchten. Es treten dabei jeweils alle theoretisch möglichen Dichlorbutane auf. Über das Verhältnis der Isomeren, die bei der Dichlorierung von n-Butan, z. B. in CCl_4 -Lösung, direkt entstehen, sind im Schrifttum noch keine Angaben zu finden.

In neuester Zeit wurde die Darstellung von Dichlor-Substitutionsprodukten der gasförmigen Kohlenwasserstoffe in der Gasphase von Rust u. Vaughan eingehend untersucht⁵⁹⁾. Die Autoren stellten dabei eine von ihnen als „vicinal effect“ bezeichnete Substitutionsregelmäßigkeit fest, die darin besteht, daß ein an irgendeiner Stelle der Kohlenwasserstoff-Moleköl eingetretenes Chlor-Atom ein zweites neu hinzutretendes Chlor-Atom an der Substitution am Nachbar-Kohlenstoff-Atom behindert, während die geminale Disubstitution nur wenig beeinflußt wird.

So entsteht z. B. bei der Chlorierung von i-Propylchlorid bei 400° mit überwiegender Ausbeute 2,2-Dichlor-propan. Die Ausbeute an 1,3-Dichlor-propan bei der Gasphaschlorierung von Propan bei 400° beträgt, berechnet auf die gebildeten Dichloride, 19%⁶⁰⁾.

2. Flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe

Als flüssige Kohlenwasserstoffe werden im folgenden diejenigen vom Hexan bis zum Hexadekan bezeichnet. Bei ihrer Chlorierung kommt in erster Linie die photochemische oder die katalytische Arbeitsweise in Betracht.

Über die Verteilung der einzelnen isomeren Monosubstitutionsprodukte herrschten bis vor kurzem bei den höhermolekularen Kohlenwasserstoffen noch sehr verschiedene Meinun-

gen. Der Grund hierfür liegt wohl darin, daß es praktisch unmöglich ist, eine Vielzahl von Isomeren, die sich im Siedepunkt kaum voneinander unterscheiden, durch rektifizierende

Destillation zu trennen. Tabelle 5 gibt einen Überblick über die Zahl der möglichen isomeren Mono-Substitutionsprodukte unter Berücksichtigung der Verzweigungsmöglichkeiten bei den Paraffin-Kohlenwasserstoffen⁶¹⁾.

Andererseits waren, soweit versucht wurde, einen Einblick in die Verteilung der Isomeren auf chemischem Wege zu gewinnen, die dabei angewendeten Verfahren nach dem heutigen Stand der Erkenntnisse wenig geeignet. Aussicht auf Erfolg werden hier nur Arbeiten haben können, die von der Verwendung von geradkettigen, unverzweigten Paraffinen ausgehen. Hierbei beträgt die Anzahl der theoretisch möglichen isomeren Monosubstitutionsprodukte bei n-Dodekan 6, bei n-Eicosan 10. Interessant ist, daß man auch hier ursprünglich in gleicher Weise und, wie wir heute wissen, auch aus dem gleichen Grunde wie bei den gasförmigen Kohlenwasserstoffen annahm, daß nur das endständige Chlorid bei der Chlorierung gebildet wird⁶²⁾. Später kam man durch verschiedene Beobachtungen zu der Auffassung, daß außer dem endständigen Chlorid nur noch das sekundäre Chlorid mit der charakteristischen Gruppe — $\text{CHCl} - \text{CH}_3$ entsteht⁶³⁾. Etwa 25 Jahre später (1906) fanden Michael u. Turner⁶⁴⁾, daß bei der Chlorierung von Hexan alle drei theoretisch möglichen isomeren Hexylchloride gebildet werden. In dem Gemisch der Chloride sollte das 1-Chlor-hexan zu etwa 10% vorhanden sein, während in dem Rest der beiden sekundären Hexylchloride 2-Chlor-hexan überwiegen soll. Neuerdings konnte Wertyporoch⁶⁵⁾ bei der Chlorierung von n-Heptan nur α -Chlor-heptan, bei der Chlorierung von n-Hexan aber 1- und 2-Chlor-hexan erhalten.

H. Scheller⁶⁶⁾ gab kürzlich an, daß bei der Chlorierung von Triakontan etwa 2,3% des Chlors in α - oder β -Stellung gegangen waren. Die Substitutionsverhältnisse konnten erst in letzter Zeit auf präparativem Wege, am Beispiel des n-Dodekans und n-Hexadekans, geklärt werden⁶⁷⁾.

Bei der Monochlorierung der höhermolekularen Paraffin-Kohlenwasserstoffe bilden sich alle theoretisch möglichen sekundären Monosubstitutionsprodukte in etwa äquimolarem Verhältnis, d. h., der Substituent verteilt sich gleichmäßig über den ganzen Molekölbereich. Nur die Substitution in der endständigen Methyl-Gruppe ist prozentual geringer, also auch hier die Reaktionsfähigkeit des primären Wasserstoff-Atoms herabgesetzt.

Was die Methylen-Gruppen anbelangt, treten also an keiner Stelle der Moleköl irgendwelche Substitutionshemmungen oder Substitutionsbegünstigungen auf, so daß unter der berechtigten Annahme, daß auch bei den höhermolekularen Kohlenwasserstoffen das Verhältnis der relativen Reaktionsgeschwindigkeit von primärem zu sekundärem Wasserstoff bei Zimmertemperatur oder schwach erhöhter Temperatur ($40-50^\circ$) wieder 1 : 3,25 beträgt, bei n-Dodekan etwa 8,5 Mol%, bei n-Hexadekan 6,2 Mol% endständiges, also primäres Chlorid gebildet wird. Der Rest von 91,5 Mol% bei n-Dodekan verteilt sich dann gleichmäßig über sämtliche Methylen-Gruppen d. h., da hier nur eine Hälfte des Kohlenwasserstoffs betrachtet zu werden braucht, es sind je 18,3 Mol% Chlor am Kohlenstoff-Atom 2, 3, 4, 5 und 6 gebunden. Bei n-Hexadekan sind es je 13,4 Mol% am Kohlenstoff-Atom 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8.

Auch hier scheiterten die Bemühungen, das Verhältnis der Isomeren irgendwie wesentlich zugunsten der primären zu verändern. Selbst wenn es gelänge, das Verhältnis der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten von primärem und sekundärem Wasserstoff einander anzugeleichen, würde dies nur eine Erhöhung der Ausbeute beim primären Dodecylchlorid von 8,5 auf 23 Mol% und beim Hexadecylchlorid von 6,3 auf 18 Mol% mit sich bringen.

Hiermit ergibt sich also die für spätere Betrachtungen wichtige Tatsache, daß bei der Chlorierung der höhermolekularen Paraffin-Kohlenwasserstoffe in weit überwiegendem Ausmaß sekundäre Chloride gebildet werden. Während bei der Gasphaschlorierung von Propan bei 300° noch etwa 50% endständiges primäres Chlorid gebildet werden, beträgt dieser Wert beim Triakontan $C_{30}H_{62}$ bei der Chlorierung in flüssiger Phase unter der Annahme des relativen Reaktionsgeschwindigkeits-

⁵⁸⁾ Hense u. Blair, J. Amer. chem. Soc. 53, 3045, 3084 [1931]. Diese Überlegungen gelten für alle Monosubstitutionsprodukte allgemein.

⁵⁹⁾ Schorlemmer, Liebigs Ann. Chem. 150, 209, 152, 152 [1869].

⁶⁰⁾ Schorlemmer, ebenda 217, 152 [1882], vgl. F. Asinger, Ber. dtsch. Chem. Ges. 75, 668 [1942].

⁶¹⁾ Ebenda 39, 2154 [1906].

⁶²⁾ Ebenda 68, 732 [1933].

⁶³⁾ Ebenda 72, 1917 [1939].

⁶⁴⁾ F. Asinger, ebenda 75, 668 [1942].

gen. Der Grund hierfür liegt wohl darin, daß es praktisch unmöglich ist, eine Vielzahl von Isomeren, die sich im Siedepunkt kaum voneinander unterscheiden, durch rektifizierende

⁶⁵⁾ Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. [russ.] 7, 663, 893 [1937], C 1937. II. 372, C 1938. II. 2575.

⁶⁶⁾ J. org. Chemistry 6, 479 (1941).

⁶⁷⁾ Amer. Pat. 2 147 577, C 1939. II. 226, Purdue Research Foundation. McBee, Hass u. Pianetti, Ind. Engng. Chem. 33, 185 [1941], C 1941. II. 1954, H. B. Hass, E. T. McBee, Hinds u. Gluesenkamp, Ind. Engng. Chem. 28, 1178 [1936].

verhältnisses von primärem zu sekundärem Wasserstoff-Atom wie 1 : 3,25 nur mehr etwa 3%.

In Tab. 6 sind die Prozentsätze an primärem und sekundärem Chlorid aufgeführt, die sich bei der direkten Chlorierung der geradkettigen Paraffin-Kohlenwasserstoffe mit steigendem Molgewicht unter der Bedingung ergeben, daß das Verhältnis der relativen Reaktionsgeschwindigkeit von primärem zu sekundärem Wasserstoff wie 1 : 3,25 beträgt. Daneben sind die Prozentsätze an primärem Chlorid angegeben, die sich einstellen würden, wenn das obige Verhältnis der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten gleich, d. h. 1 : 1 wäre, was sich aber bisher noch nicht erreichen ließ.

Tabelle 6.

| C-Zahl des Kohlenwasserstoffes | Rel. Verhältnis der Reaktionsgeschwindigk. von prim. : sek. Wasserstoff-Atom = 1 : 3,25 | | Rel. Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit von prim. : sek. Wasserstoff-Atom = 1 : 1 | |
|--------------------------------|---|-----------------|--|-----------------|
| | prim. endständ. Chloride % | sek. Chloride % | prim. endständ. Chloride % | sek. Chloride % |
| 3 | 50 | 50 | 75 | 25 |
| 4 | 33 | 67 | 60 | 40 |
| 5 | 23,5 | 77,5 | 50 | 50 |
| 6 | 18,7 | 81,3 | 43 | 57 |
| 10 | 10,3 | 89,7 | 27 | 73 |
| 12 | 8,5 | 91,5 | 23 | 77 |
| 20 | 4,9 | 95,1 | 14,3 | 85,7 |
| 25 | 3,9 | 96,1 | 11,5 | 88,5 |
| 30 | 3,2 | 96,8 | 9,7 | 90,3 |

Aber selbst, wenn sich dies erreichen ließe, würden bei den im capillarchemischen Bereich liegenden Kohlenwasserstoffen von 12—18 C-Atomen im Durchschnitt nicht mehr als etwa 20% endständige primäre Chloride gebildet werden. Diese Tatsache wirft nun gleichzeitig eine Frage auf, die identisch ist mit unserer dritten Fragestellung von oben, nämlich: Wie verhalten sich die einzelnen primären, sekundären und gegebenenfalls tertiären Chloride gegenüber jenen Reagentien, mit denen sie zu ihrer Weiterverarbeitung einer doppelten Umsetzung unterzogen werden sollen? Dabei interessiert zunächst die Frage, welcher Art diese Umsetzungen sein sollen.

Einen einfachen und glatten Reaktionsverlauf vorausgesetzt, könnten aus den Alkylchloriden die mannigfachsten Zwischen- und Fertigprodukte aus dem Bereich der aliphatischen Gebrauchsgüter gewonnen werden. Einige Beispiele sollen dies kurz erläutern.

1. Hydrolyse zu Alkoholen,
2. Umsetzung mit Cyanalkalien zu Nitrilen, welche durch Verseifung in Fettsäuren, durch Reduktion in Amine übergeführt werden können,
3. Aminolyse zu Aminen,
4. Umsetzung mit Sulfiten zu wasserlöslichen Sulfonaten,
5. Grignardierung und Überführung der Grignard-Verbindung durch Kohlensäure in Carbonsäuren,
6. Umsetzung mit wasserfreiem Natriumacetat zu Estern,
7. Überführung in Thioalkohole durch Umsetzung mit Alkalisulfhydraten,
8. Umsetzung nach Friedel-Crafts mit aromatischen Kohlenwasserstoffen,
9. Dechlorierung zu Olefinen,
10. Einführung besonders von hochmolekularen Alkyl-Gruppen in Heil- und Schädlingsbekämpfungsmittel, um die Lipoidlöslichkeit zu erhöhen, usw.

Fast alle diese Reaktionen verlaufen einfach und weitgehend quantitativ bei den primären niedrig- und höhermolekularen Alkylchloriden⁶⁸⁾, wie sie z. B. durch Veresterung der primären Alkohole mit Chlorwasserstoffsäure oder Umsetzung mit Thionylchlorid entstehen, die aber, wie oben gezeigt werden konnte, bei der direkten Chlorierung, besonders der höhermolekularen Paraffin-Kohlenwasserstoffe, nur in untergeordneter Menge gebildet werden.

Da dabei hauptsächlich sekundäre Chloride entstehen, ist es von Bedeutung, deren Verhalten bei den oben angegebenen Umsetzungen kennenzulernen. Leider verlaufen die doppelten Umsetzungen bei den sekundären Chloriden äußerst unbefriedigend, u. zw. vor allem aus zwei Gründen.

Einerseits reagieren die sekundären Chloride durchschnittlich wesentlich langsamer, das Geschwindigkeitsverhältnis primär : sekundär beträgt z. B. bei der doppelten Umsetzung mit

Cyclohexylamin 100 : 1⁶⁹⁾, so daß unter denselben Versuchsbedingungen, die bei der doppelten Umsetzung der primären Chloride gute Ergebnisse liefern, bei den sekundären Chloriden technisch untragbar lange Reaktionszeiten angewendet werden müssen. Versucht man durch Temperaturerhöhung die Umsetzungsgeschwindigkeit zu vergrößern, „weicht“ die Reaktion zugunsten einer Chlorwasserstoff-Abspaltung unter Olefin-Bildung aus. Die Tendenz zur Abspaltung des Halogens mit dem Wasserstoff-Atom eines Nachbar-Kohlenstoff-Atoms unter Olefin-Bildung steigt vom primären über das sekundäre zum tertiären Chlorid an⁷⁰⁾, während die Reaktionsgeschwindigkeit bei der doppelten Umsetzung vom primären über das sekundäre zum tertiären Chlorid kleiner wird.

Über das Maß der Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit von primär zu sekundär gebundenem Chlor oder Brom bei den gerade für die doppelten Umsetzungen besonders interessierenden höhermolekularen Alkylchloriden und -bromiden geben die Messungen, die an Hand von Hexadecylchloriden und -bromiden angestellt wurden, ein Bild⁶⁹⁾.

Dabei ist die bemerkenswerte Tatsache zu berücksichtigen, daß bei den primären Chloriden etwa von C₄ an bis hinauf zu den hochmolekularen Chloriden, z. B. mit 30 C-Atomen, die Geschwindigkeit bei der doppelten Umsetzung etwa die gleiche ist, also die Reaktionsfreudigkeit des primär gebundenen Chlors mit steigender Länge des Alkyl-Restes praktisch nicht kleiner wird⁷¹⁾.

Während die sekundären Chloride der Paraffin-Kohlenwasserstoffe, mit Ausnahme des 2-Chlor-Substitutionsproduktes⁷²⁾, etwa 100mal langsamer reagieren, ist die außerordentliche Reaktionsträgheit des Cyclohexylchlorids, welches sich etwa 10 000 mal langsamer umsetzt als die primären aliphatischen Chloride, bemerkenswert. Solche alicyclischen ChlorDerivate gehen auch besonders leicht in Olefine über. Da im Erdöl und dessen Fraktionen je nach Herkunft mehr oder weniger Naphthene vorhanden sind, ist die bei der doppelten Umsetzung von Chlorierungsprodukten dieser Körper zu beobachtende erhöhte Olefin-Bildung erklärliech.

Verwertung der Chlorierungsprodukte der gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe durch doppelte Umsetzung.

Die ursprünglich gehegten Hoffnungen, durch doppelte Umsetzung verschiedener Stoffe mit durch direkte Chlorierung von Erdölfraktionen erhaltenen Alkyl- und Cycloalkylchloriden wichtige Zwischen- und Fertigprodukte aliphatischer Natur zu gewinnen, haben sich bis jetzt noch keineswegs erfüllt und es scheint, daß auch in Zukunft keine Umwälzungen auf diesem Gebiet zu erwarten sind. Durch die neueste Entwicklung, die die Chemie der aliphatischen Kohlenwasserstoffe genommen hat (Paraffin-Oxydation, Sulfochlorierung, Nitrierung), ist man heute in der Lage, viele der oben aufgeführten Verbindungstypen leicht und mit guten Ausbeuten auf andere Weise zu gewinnen, so daß die Alkylchloride auch aus diesem Grunde nicht mehr die Bedeutung wie ehemals haben.

Die kürzlich von Proffit⁷³⁾ geäußerte Meinung, daß sich aus Erdöl oder dessen Fraktionen auf dem Wege über die Chlorierung und Umsetzung der so gewonnenen Chloride mit Ammoniak wertvolle kationenaktive Textilhilfsmittel gewinnen lassen, die gestatten, pflanzliche und tierische Fette einsparen zu helfen, wird sich in technisch befriedigender Weise nicht verwirklichen lassen, weil einerseits die Amin-Ausbeuten gerade bei der Verarbeitung von Erdöl gering sind⁷⁴⁾ und andererseits die Anwendungsmöglichkeit von kationaktiven Textilhilfsmitteln keineswegs so umfassend ist, daß damit eine fühlbare Fett einsparung zu erzielen wäre.

Ebensowenig ist es nach dem heutigen Stand der Technik auf diesem Gebiet möglich, über die Chlorierungsprodukte der höhermolekularen Paraffin-Kohlenwasserstoffe oder gar von Erdölfraktionen in technisch befriedigender Weise höhere Alkohole gewinnen zu wollen, wie dies neuerdings Wittka

⁶⁸⁾ Vgl. z. B. F. Asinger u. H. Eckoldt, Ber. dtsc. Chem. Ges. 76, 579 [1943].

⁶⁹⁾ Vgl. z. B. Noller u. Dinsmore, J. Amer. chem. Soc. 54, 1025 [1932], Ayres, Ind. Engng. Chem. 21, 899 [1929], Alan Bell u. R. H. Clark, Trans. Roy. Soc. Canada Sect. III [3] 29, 61 [1935]; C 1936 I. 4552.

⁷⁰⁾ Vgl. J. B. Conant u. R. E. Hussey, J. Amer. chem. Soc. 47, 476 [1925]. Die Ergebnisse wurden bei der Umsetzung der primären Alkylchloride mit Kaliumjodid in Aceton erhalten. Nach unveröffentlichten eigenen Untersuchungen über die Umsetzungen solcher primären Alkyhalogenide mit steigendem Molekulargewicht mit Cyclohexylamin konnten diese Ergebnisse erneut bestätigt werden.

⁷¹⁾ Dieses reagiert etwa nur 50mal langsamer. Vgl. F. Asinger u. H. Eckoldt, Ber. dtsc. chem. Ges. 76, 579 [1943].

⁷²⁾ Öl u. Kohle 39, 189 [1943].

⁷³⁾ Durch die vermehrte Anwesenheit von tertiären und cyclisch gebauten Chloriden sowie Chlor-Verbindungen komplex gebauter und zum Teil auch aromatischer Kohlenwasserstoffe ist die Tendenz zur Olefin-Bildung und zur Bildung undefinierter Produkte bei der Aminolyse sehr beträchtlich.

⁷⁴⁾ Vgl. Reed, J. Amer. chem. Soc. 57, 570 [1935], Vaughan u. a., ebenda 57, 708 [1935], v. Braun, Ber. dtsc. chem. Ges. 70, 979 [1937], 73, 1417 [1940], P. Rumpf Bull. Soc. chim. France (5) 9, 535 [1942], C 1943, II. 1454 dort ref. I. II. u. III. Mitt. Boost u. a. Oil and Gas J. 32, Nr. 3, 17 [1939], C 1938 II. 2673.

nicht nur für möglich hält, sondern sogar als die „Methode der Zukunft“ ansieht⁷⁶⁾.

In diesem Falle müßte, besonders für die Gewinnung der höhermolekularen Alkohole, aus bereits früher erörterten Gründen von sehr schmalen Kohlenwasserstoff- oder Erdölfraktionen ausgegangen werden. Bereits bei der Gewinnung des Monochlor-Produktes aus dem teilchlorierten Ausgangsmaterial durch Vakuumrektifikation kommt es zu beträchtlicher Olefin-Bildung und Chlorwasserstoff-Entwicklung, was zur Verwendung eines besonderen Kolonnenmaterials zwingt, besonders auch aus dem Grunde, weil durch das entstehende Eisenchlorid die Dechlorierung unter Olefin-Bildung stark katalysiert wird.

Die Überführung der so gewonnenen Erdölmonochloride in Alkohole durch Hydrolyse, die z. B. in Anlehnung an die von der Sharples-Solvent-Corporation gegebene Vorschrift für die technische Hydrolyse der Pentan-Chlorierungsprodukte⁷⁶⁾ durchgeführt werden kann, liefert weniger als 30% d. Theorie an Alkoholen, während der Rest in Olefine übergeht⁷⁷⁾.

Im gleichen Irrtum befindet sich Wittka in bezug auf die Möglichkeiten der Gewinnung von Fettsäuren aus den Produkten der direkten Chlorierung über die Nitrile. Die Umsetzung der Monochloride mit Cyanalkalien verläuft sehr schlecht⁷⁸⁾ und liefert die Nitrile nur mit technisch vollkommen unzureichenden Ausbeuten (Olefin-Bildung), andererseits würden die durch Verseifung solcher Nitrile erhaltenen Fettsäuren Gemische von verschieden stark verzweigten Carbonsäuren darstellen, die in geruchlicher Beziehung und in ihren sonstigen Eigenschaften den natürlichen Fettsäuren nicht an die Seite gestellt werden können.

Völlig unzutreffend und für den dem Chlorierungsgebiet ferner stehenden Fachgenossen irreführend ist aber die Meinung Wittkas, man könnte aus den Erdölchlorierungsprodukten durch Alkali-Schmelze direkt zu Carbonsäuren gelangen oder auch dadurch, daß man die Erdölfraktion zum Trichlorid chloriert und die entstehende „Trichlorid-Gruppe“ verseift. Bei der Alkali-Schmelze der Monochloride aus Erdöl werden ausschließlich Olefine gebildet. Nur jene Anteile können über die primären Alkohole unter der dehydrierenden Wirkung des schmelzenden Alkalis in Säuren übergehen, die in Form von primären endständigen Chloriden vorliegen. Dies sind aber, wie aus Tab. 6 hervorgeht, nur wenige Prozent.

In Tab. 7 ist die Anzahl der möglichen Isomeren, die bei der Di- und Trisubstitution der geradkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffe entstehen, angegeben. Da in den Kohlenwasserstoff-Fraktionen aus Erdöl sehr komplexe Gemische von verzweigten, nicht verzweigten, alicyclischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen vorliegen, sind die dort obwaltenden Verhältnisse dann noch beträchtlich verwickelter.

Tabelle 7.

| C-Zahl des geradkettigen Kohlenwasserstoffes | Anzahl der isomeren Disubstitutions- produkte | Anzahl der isomeren Trisubstitutions- produkte |
|--|---|--|
| 1 | 1 | 1 |
| 2 | 2 | 2 |
| 3 | 4 | 5 |
| 4 | 6 | 9 |
| 5 | 9 | 17 |
| 6 | 12 | 26 |
| 7 | 16 | 41 |
| 8 | 20 | 57 |
| 9 | 25 | 81 |
| 10 | 30 | 106 |
| 11 | 36 | 141 |
| 12 | 42 | 177 |
| 13 | 49 | 225 |
| 14 | 56 | 274 |
| 15 | 64 | 337 |
| 16 | 72 | 401 |
| 17 | 81 | 481 |
| 18 | 90 | 562 |
| 19 | 100 | 661 |
| 20 | 110 | 761 |

Man ersieht daraus, daß z. B. bei der Trichlorierung von n-Tetradekan bereits 274 isomere Trichloride, darunter auch das geminale 1, 1, 1-Trichlor-tetradekan, entstehen werden. Der Prozentsatz an diesem wird aber wahrscheinlich unter der Berücksichtigung der Tatsache, daß die primären Wasserstoff-Atome bei der Substitution benachteiligt sind, noch geringer

⁷⁴⁾ Allg. Öl- u. Fettztg. 40, 108 [1948].

⁷⁵⁾ Amer. Pat. 1 869 938 [1932]; Canad. Pat. 278 587 [1928], L. Clark, Ind. Engng. Chem. 23, 439 [1930].

⁷⁶⁾ A. R. Padgett u. Ed. F. Degering, ebenda 32, 204 [1940]; vgl. dazu auch André u. Maure, Bull. Soc. chim. France [5] 4, 1024 [1937].

⁷⁷⁾ Seifenieder-Ztg. 1948, 60.

sein, als sich aus den statistischen Verhältnissen ergibt, und wird vielleicht nicht einmal 1% betragen.

Diese Ansichten des Verfassers deuten stark darauf hin, daß er noch der völlig unzutreffenden Meinung ist, daß bei der Mono- oder gar bei der Trichlorierung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen oder gar Erdölkohlenwasserstoffen, das Chlor ausschließlich das Molekellende aufsucht.

Ebensowenig sind auch die bei Chlorierung der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe entstehenden sekundären Chloride für die *Grignard*-Reaktion geeignet, da sie sehr reaktionsfähig sind und andererseits, bei Anwendung energischerer Bedingungen, zur *Wurtz*-Synthese neigen.

Das gleiche ungünstige Verhalten zeigen die sekundären höhermolekularen Monochloride auch gegenüber Sulfiten, Sulfiden und Sulphydraten, mit denen sie sich bisher technisch nicht befriedigend umsetzen ließen.

Leicht und glatt hingegen reagieren die Chlorierungsprodukte der Paraffin-Kohlenwasserstoffe bei den Umsetzungen nach *Friedel-Crafts* und bei der Dechlorierung zu Olefinen.

Angesichts der bisher unklaren Verhältnisse auf dem eben besprochenen Gebiet soll noch auf folgende Einzelheiten hingewiesen werden.

Die Verarbeitung der gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe über die Chlorierungsprodukte auf definierte Körper durch doppelte Umsetzung ist nach den derzeitigen Verhältnissen nur bei jenen Molekellgrößen angebracht, bei denen einerseits leicht reine Monochloride hergestellt werden können, also dort, wo die Unterschiede im Siedepunkt des Ausgangskohlenwasserstoffes und des Monochlorids möglichst groß sind, und ferner dann, wenn die in beträchtlichen Mengen bei der weiteren Verarbeitung der Chloride als unvermeidliches Nebenprodukt anfallenden Olefine leicht abgetrennt und einer wertvollen technischen Verwendung zugeführt werden können. Diese Art der Olefin-Bildung kann dann als chlorierende Dehydrierung betrachtet werden.

Verwertung der Pentan-Chlorierungsprodukte durch doppelte Umsetzung.

Ein Prozeß, bei dem diese Forderungen voll erfüllt sind, ist die Chlorierung der Pentane und die Hydrolyse der Amylchloride zu Amylalkoholen, aus welchem Grunde sich auch in USA. eine gewaltige Industrie darauf aufgebaut hat. Die Sharples-Solvents-Corporation in Wyandotte (Michigan) z. B. chloriert thermisch technisches Pentan, ein etwa äquimolares Gemisch aus n- und i-Pantan, zu Monochloriden, wobei mit einem großen Kohlenwasserstoff-Überschuß gearbeitet wird⁷⁹⁾. Es wurden dort noch im Jahre 1938 täglich etwa 100 000 Gallonen zu je 4,54 l Pentan verarbeitet. Die Trennung des nicht umgesetzten Pentan-Gemisches (Kp. 28–39°) von den Amylchloriden (Kp. 86–104°) gelingt leicht durch Destillation.

Die Hydrolyse erfolgt mit Natronlauge in Gegenwart von ölsaurem Natrium als Emulgator bei etwa 170°⁸⁰⁾. Dabei bilden sich Amylalkohole und Amylene. Diese Amylalkohole, auch Pentasole genannt, bestehen zu etwa 60% aus primären und zu 40% aus sekundären Alkoholen. Der Gehalt an primären Alkoholen ist sehr erwünscht, da gerade diese in Form der Acetate hervorragende Lösungsmittel für die Lackindustrie und in Form der Tartrate und Phthalate wichtige Weichmachungsmittel darstellen. Der Gehalt an primären Alkoholen sollte, wenn alle Amylchloride bei der Hydrolyse gleichmäßig reagiert hätten, etwa nur 33% betragen. Durch die Tatsache, daß aber die primären Chloride praktisch vollständig in die betreffenden Alkohole übergehen, während die sekundären und besonders die tertiären bevorzugt Olefine bilden und so für die Alkohol-Bildung verloren gehen, müssen sich die Anteile an primären Alkoholen zwangsläufig anreichern, was nach dem oben Gesagten sehr willkommen ist. Es gehen also danach etwa 50% der nicht primär substituierten Amylchloride in Olefine über, d. i. etwa 1/3 der Gesamtmenge an Chloriden überhaupt.

Die dabei entstehenden Pentene, hauptsächlich Penten-(2) und Trimethyläthylen, werden in erster Linie mit Hilfe von Schwefelsäure an Phenol kondensiert, wobei sich tert. Amylphenole bilden⁸¹⁾, die bei der Umsetzung mit Formaldehyd in

⁷⁹⁾ Ayres, Ind. Engng. Chem. 21, 899 [1929], E. B. Badger & Sons Co. u. Campbell, Amer. Pat. 1 768 351 [1930], Amer. Pat. 1 721 878 [1929], D. R. P. 610 660 (C 1935. II. 920), Sharples Solvents Corp. n. L. H. Clark, Amer. Pat. 2 064 418 (C 1937. I. 3714); B. A. S. Co. u. E. E. Ayres jun., Amer. Pat. 1 741 933 [1929], 1 835 202, 1 831 474 [1931].

⁸⁰⁾ Vgl. Clark, Ind. Engng. Chem. 23, 439 [1930]; Amer. Pat. 1 691 424-5-6 [1928].

⁸¹⁾ Brit. Pat. 420 636 [1934], Sharples Solvents Corp., Franz. Pat. 775 875 [1935], Amer. Pat. 2 051 473, Shell Development Co., Amer. Pat. 1 953 413 [1934], Amer. Pat. 2 050 188 [1936], Sharples Solvents Corp.

öllösliche und lichtbeständige Kunstharze übergehen und sehr gesuchte Lackrohstoffe darstellen.⁸²⁾

Andererseits können die Amylene durch Wasseranlagerung mit Hilfe von Schwefelsäure wieder in Pentanole übergeführt werden. Es entstehen dabei allerdings nicht die erwünschten primären Alkohole. Auf diese Art und Weise werden aber die Nebenprodukte restlos verwertet.

Gewisse Teile des Monochlorid-Gemisches werden abgezweigt zur Herstellung von Amylxanthogenaten durch gemeinsame Umsetzung mit Natronlauge und Schwefelkohlenstoff, die als Flotationsmittel ausgedehnte Verwendung finden, während die Umsetzung der Monochloride mit Natriumsulfhydrat zu Amylmercaptanen führt, die zwischen 100 und 130° sieden und außerordentlich unangenehm riechen. Sie finden besonders in USA. Verwendung zur Odorisierung von an sich geruchlosem Naturgas, das dort in vielen Haushalten verbraucht wird. 1 g dieses als „Pentalarm“ bezeichneten Gemisches vermag etwa 100 m³ Gas zu odorisieren.

Die Umsetzung mit Ammoniak führt zu Amylaminen, deren Salze mit höhermolekularen Fettsäuren ausgezeichnete Emulgatoren liefern. Die dabei entstehenden sekundären Amine werden durch Umsetzung mit salpetriger Säure in DiAmylnitrosamine übergeführt, die die Korrosion von Metallen durch H₂S zu verhindern vermögen.

Bei allen eben geschilderten Reaktionen kommt es zu mehr oder weniger beträchtlicher Olefin-Bildung.

Die Dichloride, die zwangsläufig bei der Pentan-Chlorierung auch unter den günstigsten Bedingungen der Monosubstitution entstehen und die ihre Bildung zu etwa 60% einer tatsächlichen Dichlorierung, zu etwa 40% einer Chlor-Addition an eine durch Pyrolyse des tertiären Chlorids entstandene Doppelbindung verdanken, haben gute Lösungseigenschaften für Gummi, Harze, Asphalte und Fette und finden in den USA. zum Ablösen alter Farbanstriche Verwendung. Auf diese Weise werden alle Nebenprodukte verwertet.

Verwertung der Chlorierungsprodukte der anderen niedermolekularen Kohlenwasserstoffe.

Eine Verwertung der Chlorierungsprodukte der niedermolekularen aliphatischen gesättigten Kohlenwasserstoffe durch doppelte Umsetzungen wird technisch bislang nicht in nennenswertem Ausmaße durchgeführt, obwohl eine Vielzahl von Patenten besteht. Zu einer Zeit, als die Methanol-Synthese der I. G. noch nicht bestand, die USA. noch 50% der Weltproduktion an Methanol durch Holzdestillation herstellten und außerdem die Aufgabe der Unterbringung des bei der Alkalichlorid-Elektrolyse in reichlichen Mengen gebildeten Chlors zu lösen war, spielte die Chlorierung des Methans aus Erdgasen zu Chlormethyl und Überführung dieses in Methanol durch Hydrolyse kurze Zeit eine gewisse Rolle⁸³⁾.

Die direkte Chlorierung des Methans wird heute in erster Linie zum Zwecke der Herstellung von Methylchlorid durchgeführt, das als Lösungsmittel ausgedehnte Verwendung findet. Dabei entstehen zwangsläufig auch die anderen Chlorierungsprodukte des Methans. Die Chlorierung wird jedoch so gelenkt, daß hauptsächlich Chlormethyl als Nebenprodukt gebildet wird, das in erster Linie als Kälte- und Methylierungsmittel verwendet wird. Der zusätzliche Bedarf an diesem wird dann so gedeckt, daß Methanol mit dem beim Chlorierungsprozeß freiwerdenden Chlorwasserstoff bei Gegenwart von Zinkchlorid als Katalysator verestert wird.

Das in geringen Mengen entstehende Chloroform oder der Tetrachlorkohlenstoff werden technisch immer noch nach den bekannten indirekten Verfahren hergestellt.

Außer den Reaktionen zur doppelten Umsetzung wurden auch andere Verfahren zur Weiterverarbeitung der Alkylchloride, die man durch direkte Chlorierung erhält, patentrechtlich geschützt, ohne daß bisher eines von ihnen technisch durchgeführt wurde⁸⁴⁾.

Von den Chlorierungsprodukten des Äthans wird technisch nur das Chloräthyl durch thermokatalytische Chlorierung in größeren Mengen gewonnen und zumeist auf Bleitetraäthyl verarbeitet.

⁸²⁾ Amer. Pat. 2 075 878 [1937], Du Pont.

⁸³⁾ Vgl. Godschmidt A.G., Brit. Pat. 227475 [1942], Weber u. Erasmus, Amer. Pat. 1 565 343 [1926]; Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, D. R. P. 891 070, C 1924. I. 1867; Deutsche Petroleum A.G., D. R. P. 367 204, C 1928. II. 907.

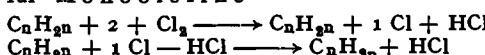
⁸⁴⁾ Vgl. P. J. Wieserich u. P. K. Frölich, Amer. Pat. 2 062 844 [1936], Stand. Oil Development Co.

Die Chlorierungsprodukte des Propans spielen in Deutschland noch keine Rolle. In USA. wird das durch direkte thermische Chlorierung von Propan mit etwa 20%iger Ausbeute zugängliche 1,3-Dichlor-propan, das unter den Dichlorierungsprodukten den höchsten Siedepunkt hat und daher durch Rektifikation leicht abgetrennt werden kann, zur Gewinnung von Cyclopropan fabrikatorisch hergestellt, das dort als Anästhetikum ausgedehnte Verwendung findet⁸⁵⁾.

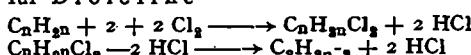
Auch die Butan-Chlorierungsprodukte haben noch keine praktische Verwertung gefunden, obwohl auch sie von industrieller Seite, insbes. für die Gewinnung von Butylenen, die als Ausgangsmaterial für die großtechnische Herstellung von hochklopffesten Treibstoffen dienen, als auch für die Darstellung von Butadien bearbeitet wurden.

Diese Verfahren zur Herstellung von einfach und zweifach ungesättigten niedermolekularen aliphatischen Kohlenwasserstoffen durch „chlorierende Dehydrierung“ nach den allgemeinen Reaktionsgleichungen

a) für Monoolefine



b) für Diolefine



bedingen eine Führung des Chlors im Kreislauf, das deswegen aus dem bei der Chlorierung bzw. Dechlorierung entstehenden Chlorwasserstoff z. B. durch Elektrolyse wieder gewonnen werden muß.

Auch das vor dem ersten Weltkrieg von der I. G. auf dem oben geschilderten Wege aufgebaute Verfahren zur Gewinnung von Isopren aus den Pentanen des Erdgases bzw. des Rohpetroleums wurde nie technisch durchgeführt, hat aber die Technik der Chlorierung und Dechlorierung außerordentlich befriedigt⁸⁶⁾.

Verwertung der Chlorierungsprodukte der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe.

Die Vorschläge zur Verwertung der Chlorierungsprodukte der höhermolekularen gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe in den unzähligen Patenten, die auf diesem Gebiet ebenfalls bestehen, haben bisher nur in ganz wenigen Fällen praktische Bedeutung erlangt⁸⁷⁾.

Eine besondere Anwendungsmöglichkeit für die Produkte der direkten Chlorierung der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe besteht in ihrer Überführbarkeit in Schmierstoffe, Stockpunktserniedriger⁸⁸⁾, Lederöle⁸⁹⁾ bzw. Wasch- und Textilhilfsmittel.

Die Überführung der Chlorierungsprodukte der höhermolekularen geradkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffe oder der entsprechend hochsiedenden Erdölfraktionen in wasserlösliche Produkte durch Umsetzung mit Sulfiten läßt sich, wie bereits erwähnt, nur mit sehr bescheidenen Ausbeuten durchführen, da dabei hauptsächlich Olefine gebildet werden.

Ein geeigneter Weg, leicht und mit guten Ausbeuten zu wasserlöslichen Verbindungen mit langen Alkyl-Resten und ausgezeichneten capillaraktiven und waschtechnischen Eigenschaften zu gelangen, besteht darin, die Produkte der direkten Chlorierung von höhermolekularen aliphatischen Kohlenwasserstoffen oder den entsprechend siedenden Fraktionen aus Erdölen mit Hilfe von wasserfreiem Aluminiumchlorid nach Fried-Crafts an aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzol, anzuknüpfen und diese Verbindungen durch Sulfurierung im aromatischen Kern wasserlöslich zu machen.

Die Natrium-Salze solcher Sulfonsäuren, wie sie z. B. aus chlorierten Petroleum-Fraktionen und Benzol erzeugt werden, sind unter dem Namen Nacconol in USA. als Textilhilfsmittel und Seifenersatz eingeführt⁹⁰⁾.

Eingag. 20. März 1944. [A. 83.]

⁸²⁾ Vgl. H. B. Hass, E. T. McBee, G. E. Hinds u. E. W. Gluesenkamp, Ind. Engng. Chem. 28, 1178 [1936]; E. R. Squil & Sons u. W. A. Lott, Amer. Pat. 2 211 787, C 1941. I. 1475.

⁸³⁾ Vgl. Holt, diese Ztschr. 27, 153 [1914].

⁸⁴⁾ Zur Stabilisierung der Chlorierungsprodukte vgl. z. B. Dow. Chem. Co., E. C. Britton, S. H. Coleman, J. H. Zemba u. E. C. Zuckerman, Amer. Pat. 2 025 024, C 1936. I. 8907, Wirk. D. R. P. 654 118, C 1938. I. 1874, D. R. P. 669 585 C 1939. I. 2871. D. R. P. 674 442 C 1939. II. 1572.

⁸⁵⁾ Über die Herstellung von Schmierölen und Stockpunktserniedrigern vgl. den ausführlichen Aufsatz von Zorn, diese Ztschr. 51, 847 [1958], vgl. a. R. Strauss, Seifen-sieder-Ztg. 62, 238 [1955].

⁸⁶⁾ Als Lederöle finden die Chlorierungsprodukte höhermolekularer Paraffin-Kohlenwasserstoffgemische Verwendung, die trotz ihres oft beträchtlichen Chlor-Gehalts keine Lederabschädigung hervorrufen, da sie durch besondere Stabilisatoren an der Chlorwasserstoff-Abspaltung verhindert sind.

⁸⁷⁾ Vgl. L. Flett, News Editon, Amer. chem. Soc. 20, 844 [1942].