

DIE DURCH PALLADIUM(II)CHLORID UND KUPFER(II)CHLORID KATALYSIERTE
OXYCHLORIERUNG VON ÄTHYLEN ZU ÄTHYLENCHLORHYDRIN (1)

Heinz Stangl (2) und Reinhard Jira (3)

Aus dem Consortium für elektrochemische Industrie GmbH München

(Received in Germany 6 July 1970; received in UK for publication 31 July 1970)

Bei der technischen Herstellung von Acetaldehyd durch Direktoxydation von Äthylen in einer wässrigen Lösung von PdCl_2 und CuCl_2 (4, 5) ist Äthylenchlorhydrin (β -Chloräthylalkohol) ein Nebenprodukt, das in der Größenordnung von weniger als 1 % entsteht. Mit einer Lösung, die neben einer hohen Konzentration von CuCl_2 auch noch eine solche eines Alkali- oder Erdalkalimetallchlorids aufweist, kann Äthylenchlorhydrin zum Hauptprodukt werden.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit (6) wird unter ähnlichen Bedingungen in Eisessiglösung die Bildung von β -Chloräthylacetat und Glykoldiacetat beschrieben. Es ist offensichtlich, daß es sich hierbei um analoge Reaktionen handelt.

Für beide Reaktionen ist die Anwesenheit von sowohl PdCl_2 als auch CuCl_2 notwendig. Eine hohe Chloridionenkonzentration allein bewirkt keine Bildung von Äthylenchlorhydrin, denn beim Ersatz des CuCl_2 durch zusätzliches CaCl_2 konnte nicht die Spur von Äthylenchlorhydrin nachgewiesen werden. Die Bildung erfolgt demnach gemäß



Durch die hohe Chloridionenkonzentration wird die Bildung von Acetaldehyd zugunsten des Äthylenchlorhydrins zurückgedrängt. Die Umsetzung verläuft nur unter höherem Druck (ca. 50 atü) mit annehmbarer Geschwindigkeit, denn die Chloridionen verzögern auch diese Reaktion durch

Behinderung der Komplexbildung des Olefins mit dem Palladiumion (s. Reaktionsschema Gl. 2).

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, wird die Reaktion auch durch Säure behindert. Als Maß für die Säurekonzentration ist das Verhältnis $[Cl]/[Cu]$ angegeben, wobei nur die mit dem Cu-Salz und der Salzsäure eingebrachten Cl^- -Ionen berücksichtigt sind. Konzentrationen, die einem solchen Verhältnis von unter 2 entsprechen, wurden durch Mischen von $CuCl_2$ und Kupferoxid-chlorid eingestellt. Die erhaltenen Ausbeuten sind ein Maß für die Umsetzungsgeschwindigkeit.

Tabelle 1: Umsetzung von Äthylen mit Kupferchlorid in Gegenwart von Palladiumchlorid

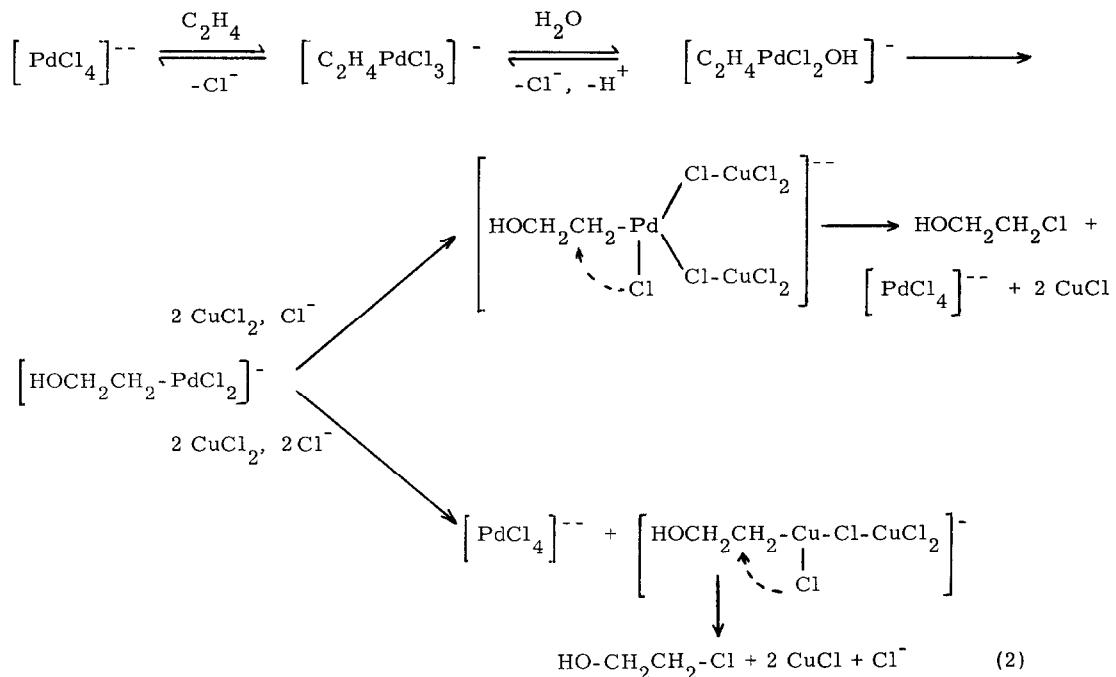
| $CuCl_2$ | $Cu_2(OH)_3Cl+xH_2O$ | HCl | $[Cl]/[Cu]$ | Ausbeute (bezogen auf Cu^{2+}) |
|----------|----------------------|-------|-------------|-----------------------------------|
| Mol/l | Mol/l | Mol/l | | % |
| 4 | - | 1 | 2, 25 | 6 |
| 4 | - | - | 2, 0 | 17, 5 |
| 3, 33 | 0, 33 | - | 1, 75 | 43 |
| 2, 67 | 0, 67 | - | 1, 5 | 55 |

Die Reaktionslösung enthielt außerdem: 0,0164 Mol $PdCl_2$ und 5 Mol $CaCl_2$ pro Liter. Auf jeweils 35 ml der Lösung wurden in einem Autoklaven 50 atü C_2H_4 gepreßt, die Mischung auf $100^\circ C$ erwärmt und 4 h geschüttelt. Die Bestimmung der Produktmenge erfolgte gaschromatographisch aus etwa 25 ml einer wässrigen Lösung, die aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert wurde.

Höhere Olefine, z. B. Propylen, reagieren nicht mehr so einheitlich. Propylenchlorhydrin entsteht nur in geringen Mengen. Weitere Produkte sind: Aceton, Isopropanol, chlorierte Acetone Isopropylchlorid u. a.

Für die ersten Stufen der Reaktion nehmen wir einen ähnlichen Verlauf wie bei der Acetaldehydbildung (7, 8) an. Nach der durch H^+ - und Cl^- -Ionen inhibierten Bildung eines Äthylen-Hydroxo-Palladiumkomplexes lagert sich dieser π -Komplex in einer Ligandeneinschubreaktion zu einer β -Hydroxyäthyl-Palladiumzwischenstufe um. Während bei der Acetaldehydbildung weitere Umlagerungen unter Hydridwanderung stattfinden (8), erfolgt hier jetzt schon die

Heterolyse der σ -Palladiumverbindung, wobei offenbar die Gegenwart von CuCl_2 von wesentlicher Bedeutung ist. Man kann annehmen, daß entweder die Chlorierung innerhalb mehrkerniger, kupferhaltiger Komplexe von der in dem folgenden Reaktionsschema gezeigten Art oder eine Übertragung des organischen Liganden auf das Kupfer erfolgt. Die durch den Angriff eines Chloridions bewirkte Spaltung der Metall-Kohlenstoffbindung führt in beiden Fällen zum Äthylengchlorhydrin.



Die Rolle der Alkali- und Erdalkalichloride ist nicht klar. Es ist denkbar, daß sie die Stabilisierung der intermediären mehrkernigen Komplexe bewirken. Damit wäre der unterschiedliche Einfluß der verschiedenen Salze erklärbar, der aus den in Tabelle 2 gezeigten Ergebnissen hervorgeht. Die Reaktionen wurden in Gegenwart von Sauerstoff ausgeführt und verliefen deshalb katalytisch gemäß :

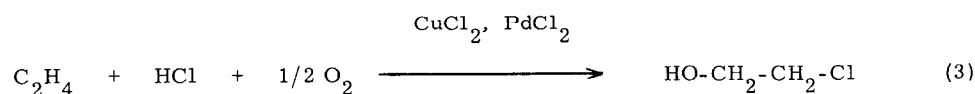


Tabelle 2 : Umsetzungen in Gegenwart von Sauerstoff und verschiedenen neutralen Metallchloriden

| Metallsalze (Mol/l) | C ₂ H ₄ atü | Sauerstoff | | | Reakt. - zeit h | Reakt. - prodd. | |
|--|--------------------------------------|--------------------------|------------------------------|---------------------|-----------------------|-----------------|---|
| | | Anfangs- druck atü | zusätz. O ₂ at | End- gehalt % | | AcH g | HOC ₂ H ₄ Cl g |
| CuCl ₂ + 2H ₂ O(4) | 41 | 9 | 3, 2, 4 | 3, 7 | 4 | 1, 26 | 0, 05 |
| PdCl ₂ (0, 0164) | | | | | | | |
| CuCl ₂ + 2H ₂ O(4) | 47 | 11 | 5, 4, 2 | 6, 7 | 4 | 0, 56 | 1, 4 |
| LiCl (10) | | | | | | | |
| PdCl ₂ (0, 0164) | | | | | | | |
| CuCl ₂ + 2H ₂ O(4) | 50 | 12 | 4, 4, 2, 2 | 4, 1 | 4 | 0, 27 | 0, 61 |
| MgCl ₂ + 5H ₂ O(5) | | | | | | | |
| PdCl ₂ (0, 0164) | | | | | | | |
| CuCl ₂ + 2H ₂ O(4) | 35 | 10 | 3, 4, 3 | - | 4 | 0, 36 | 1, 6 |
| CaCl ₂ (5) | | | | | | | |
| PdCl ₂ (0, 0164) | | | | | | | |

Die Versuche wurden wie die in Tabelle 1 gezeigten durchgeführt. Sauerstoff wurde jeweils nach Absinken des Drucks in der aufgeführten Weise nachgepreßt. Die Menge der Reaktionsprodukte ist die in 35 ml Reaktionslösung enthaltene.

- 1) Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden durch R. Jira auszugsweise auf dem "Symposium on Oxidation in Organic Chemistry" 8./9. Juli 1969 in Manchester vorgetragen.
- 2) Neue Anschrift: Forschungszentrum der Euratom, Ispra (Varese), Italien
- 3) Neue Anschrift: Wacker-Chemie GmbH, 8 München 22, Prinzregentenstr. 22
- 4) J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttinger und H. Kojer Angew. Chem. 71, 176 (1959)
- 5) J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier und A. Sabel Angew. Chem. 74, 93 (1962)
- 6) P. M. Henry, J. Org. Chem. 32, 2575 (1967)
- 7) P. M. Henry, J. Am. Chem. Soc. 86, 3246 (1964)
- 8) R. Jira, J. Sedlmeier, J. Smidt, Liebigs Ann. Chem. 693, 99 (1966)