

3077

BEITRAG ZUR KENNNTNIS DER CHLORIERTEN

GASFÖRMIGEN KOHLENWASSERSTOFFE.

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung der Doktorwürde
eingereicht von

Dipl.-Chem. Friedrich Engelhardt.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Vorbemerkung.	
I. Die Chlorierung von Propan unter besonderer Berücksichtigung einer Dichloridbildung.	3
A. Theoretischer Teil	3
B. Experimenteller Teil	8
1) Apparatur und Ausgangsmaterial	8
2) Reaktionsbedingungen und Versuchsergebnisse	10
C. Reindarstellung der Propandichloride durch fraktionierte Destillation	15
1) Destillationskolonnen	15
2) Siedekurven	16
II. Über die katalytische Umlagerung zweifach chlorierter Propane	19
A. Theoretischer Teil	19
B. Experimenteller Teil und Versuchsergebnisse	23
1) Über das Verhalten von $AlCl_3$ gegenüber den dichlorierten Propanen	23
2) Umlagerungsversuche mit reinen Propandichloriden	24
a) 1,2- Dichlorpropan	24
1) Versuche unter Druck	24

2) Versuche bei Normaldruck	25
b) 1,3-Dichlorpropan	27
1) Versuche unter Druck	27
2) Versuche bei Normaldruck	29
c) 1,1-Dichlorpropan	30
1) Versuche unter Druck	30
2) Versuche unter Normaldruck	31
d) 2,2-Dichlorpropan	33
1) Versuche unter Druck	33
2) Versuche bei Normaldruck	34
3) Umlagerungsversuche bei Anwendung von Gemischen	36
a) Versuche unter Druck	36
b) Versuche bei Normaldruck	41
4) Versuche mit $AlBr_3$ als Katalysator	46
5) Versuche in der Gasphase	48
Zusammenfassung	51

V o r b e m e r k u n g .

Die Chlorierung aliphatischer geradkettiger Kohlenwasserstoffe hat in der organischen Synthese in zunehmendem Maße an Bedeutung gewonnen. Diese Reaktion führt bei der normalen Chlorierung nicht zu einem einheitlichen Reaktionsprodukt, sondern es bildet sich stets ein Gemisch aller theoretisch möglichen Isomeren, über deren quantitative Zusammensetzung im Voraus nichts ausgesagt werden kann, da die Geschwindigkeiten der nebeneinanderlaufenden Konkurrenzreaktionen nicht zu beeinflussen sind. Die Synthese eindeutiger Verbindungen über die Chloralkyle verlangt jedoch die Anwendung genau definierter Zwischenprodukte.

In diesem Zusammenhang ist die Chlorierung gasförmiger Kohlenwasserstoffe Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen.

So berichtet Schorlemmer ¹⁾, daß er bei der photochemischen Chlorierung von Propan eine Ausbeute von 66% Isopropylchlorid erreichte. Mason und Wheeler ²⁾ berichten über Ausbeuteverhältnisse von 1- und 2-Chlorpropan und H.B. Hass, E.T.Mc. Bee ³⁾ versuchten an Hand der in den Kohlenwasserstoffen vorhandenen an primären, sekundären und tertiären C-Atomen gebundenen Wasserstoffatomen die theoretisch mögliche Ausbeute an den entsprechenden chlorierten Kohlenwasserstoffen zu berechnen. Beim Propan z.B. erhielten sie ein theoretisches Verhältnis Propylchlorid : Isopropylchlorid = 48 : 50. Egloff ⁴⁾ gibt eine Übersicht über Arbeiten mit monochlorierten gasförmigen Kohlenwasserstoffen, in der er die Ausbeuteverhältnisse unter verschiedenen Bedingungen ermittelt. Kölbl ⁵⁾ untersuchte den Einfluß

1) Schorlemmer, Am. 150, 210 - 214 (1869)

2) Mason u. Wheeler, J.Chem.Soc. 56, 1215 (1934)

3) H.B. Hass, E.T.Mc. Bee, Ind.Eng.Chem. 28, 533 (1936)

4) Egloff, Schaad, Lowry, Chem.Rev. 3, 1 - 80 (1931)

5) Kölbl, Meusel und Korte, über die thermische Chlorierung von Propan und Butan. (unveröffentlicht)

der Raumgeschwindigkeit, der Reaktionstemperatur und des Mischungsverhältnisses bei der thermischen Chlorierung von Propan und Butan. Er fand, daß Raumgeschwindigkeit und Temperatur nur die Gesamtausbeute, nicht aber das Verhältnis Propylchlorid : Isopropylchlorid beeinflussen. Eine Erhöhung der Cl_2 -Konzentration führt hiernach zu einer Steigerung der Olefin- u. Dichloridbildung. Bei der Chlorierung bis zur Dichloridstufe steigt naturgemäß mit zunehmender Kettenlänge die Zahl der entstehenden Isomeren sehr schnell an, aber gerade die zweifach-chlorierten Kohlenwasserstoffe können als Ausgangsmaterial für viele interessante Verbindungen auch in der Technik an Bedeutung gewinnen, wie die folgende kurze Literaturzusammenstellung nur andeutungsweise zeigen soll.

H.B. Hass⁶⁾ stellte aus 1,3-Dichlorpropan Zyklopropan in Ausbeuten von 95% dar. Verschiedene Patentschriften⁷⁾ behandeln die Darstellung von Butadien durch thermische Abspaltung von HCl aus 1,2- und 1,3-Dichlorbutan mit und ohne Katalysatoren. Russische Arbeiten⁸⁾ berichten über die Darstellung von Divinyl aus 1,2-, 1,3- und 1,4-Dichlorbutan und A.F. Dobrjanski⁹⁾ stellte Untersuchungen an über die Hydrolyse von 2,3- und 1,2-Dichlorbutan mit NaHCO_3 unter Druck bei verschiedenen Temperaturen. Er erhielt Glykole, ungesättigte Monochloride, ungesättigte Alkohole, Aldehyde und Ketone. Außerdem können Dichloride bequem zu Trichloriden chloriert werden. So lenkten Levine und Cass¹⁰⁾ die Chlorierung von 1,2-Dichlorpropan katalytisch in eine gewünschte Form und erhielten je nach Bedingungen 1,1,2- und 1,2,3-Trichlorpropan.

6) H.B. Hass, E.T. Mc. Bee, Ind. Eng. Chem. 28, 1178
(A.P. 2 235 679 (1936))

7) Holl.P. 49738 (1940); F.P. 861817 (1941); It. Pat. 374828;

8) Russ.P. 46570.

9) A.F. Dobrjanski und R. Gutner, Chem. J. Ser. A. J. Allg. Chem.

10) Am.P. 2 119 484 (1935)

Eine wesentliche Voraussetzung für die Bedeutung der Alkyl-dichloride in der organischen Synthese ist es allderdings, daß es gelingt, entweder die Chlorierung so zu leiten, daß jeweils der gewünschte eindeutige Körper in überwiegender Ausbeute anfällt, oder aber aus dem Gemisch der entstehenden Dichloride mit Hilfe von Isomerisationskatalysatoren alle anwesenden Isomeren in eine gewünschte einheitliche Verbindung umzulagern. Die erste Möglichkeit scheidet wohl von vorneherein aus, ist doch die Chlorierung in ihrem Reaktionsmechanismus von Faktoren abhängig, die in ihrem Zusammenwirken die Berechnung ihres theoretischen Verlaufes äußerst schwierig machen. Auf diese Tatsache soll im Verlaufe dieser Arbeit noch näher eingegangen werden. Die zweite Möglichkeit bedeutet praktisch die Problemstellung der vorliegenden Arbeit.

Untersucht werden die Verhältnisse am chloriertem Propan. Die Aufgabe besteht darin, einmal die Chlorierung bei günstigsten Propan- und Chlorbilanzen zu maximalen Ausbeuten an Dichloriden zu leiten und zum anderen die Isomerisationsverhältnisse zu erforschen und die Möglichkeit der gegenseitigen katalytischen Umlagerung zu untersuchen.

Die Chlorierung von Propan unter besonderer Berücksichtigung einer maximalen Ausbeute an Dichloriden.

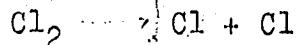
A. theoretischer Teil.

Der Mechanismus der Chlorierung durch Substitution in gasförmigen Kohlenwasserstoffen ist das Thema zahlreicher Untersuchungen und Diskussionen gewesen. Yuster und Reyerson¹¹⁾ zeigten, daß die Chlorierung von Propan in homogener Gasphase eine Kettenreaktion ist, analog der photochemischen Chlorierung

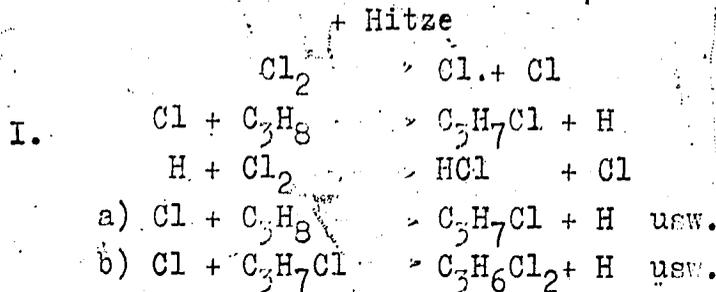
11) Yuster und Reyerson, Zt.Phys.Chem. 39, 859 (1935)

von Methan, die von Coen und Cordes ¹²⁾ eingehend studiert wurde.

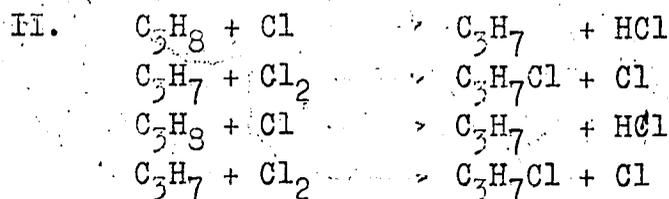
Es gibt zwei Möglichkeiten, doch wird die erste Stufe in beiden Fällen eine Dissoziation des Cl_2 -Moleküls in 2 Cl-Atome sein.



Das kann in der Gasphase durch Kollision oder Aufprallen auf die Wände geschehen. Im Folgenden sind die beiden möglichen Mechanismen der Propanchlorürung dargestellt.



Da dieser Mechanismus die Bildung von H-Atomen verlangt, muß erwartet werden, daß sich einige dieser H-Atome zu H_2 -Molekülen zusammenlagern. Nach den Versuchen von Yuster und Reyer-son konnte in den Abgasen jedoch kein Wasserstoff nachgewiesen werden.

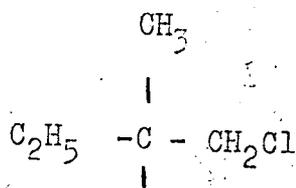


Dieser Reaktionsmechanismus scheint wahrscheinlicher zu sein. Brown, Kharasch und Chao ¹³⁾ brachten Angaben und Beweise zu Gunsten dieser Reaktion. Zu diesem Zweck stellten sie das aktive Amylchlorid (1-Chlor 2-Methylbutan) her, wobei sie zeigten, daß das 1,2-Dichlor 2-Methylbutan, das eines der Reaktionsprodukte war, optisch inaktiv ist. Ein solches Resultat läßt sich erwarten, wenn das Zwischenprodukt von dem freien Radikal

12) Coen und Cordes, Zt. Phys. Chem. 9, 1 - 24 (1930)

13) Brown, Kharasch u. Chao, Div. Org. Chem. Detroit Meeting

A.S.C. 1940



gebildet wird, da ein solches Gebilde keine stabile Konfiguration bewahrt. Neuzerdinge¹⁴⁾ wurde nachgewiesen, daß kleinste Mengen Bleitetraäthyl, welches wahrscheinlich durch Erwärmung Äthylradikale gibt, die Chlorierung in der Verdampfungsphase ganz bedeutend beschleunigt. Auch das Hexaphenyläthan, das leicht Triphenylmethyl liefert, dient als Katalysator bei der Einführung des Chlor in die flüssige Phase. Dieses gilt überhaupt für Verbindungen, die freie org. Radikale bilden, wie Azomethan, Diazomethan, Trimethylamin usw.¹⁵⁾ Diese Resultate bekräftigen erneut die Vorstellung für den Kettenvorgang bei der Chlorierung.

Es wäre allerdings verfrüht anzunehmen, daß dieser Mechanismus unter allen Arbeitsbedingungen Gültigkeit habe; obige Resultate wurden nämlich unter mäßigen Temperaturverhältnissen erzielt. Vaughan und Rust¹⁴⁾ lieferten ebenso Beweise, wonach bei sehr hohen Temperaturen die Chlorierung durch Substitution als Folge einer bimolekularen Reaktion zwischen den Molekülen des Kohlenwasserstoffs und des Chlors eintreten kann. Die gleichen Autoren stellten fest, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des Kohlenwasserstoffs mit Chlor in der gasförmigen Phase und bei mäßigen Temperaturen direkt proportional der Konzentration des Paraffinkohlenwasserstoffs und auch des Chlors ist. Allem Anschein nach ist der Kettenmechanismus bei mäßigen Bedingungen vorherrschend, während der thermische Prozess bei höheren Temperaturen wahrscheinlich ist. Der Beginn der Kettenreaktion kann durch verschiedene Methoden herbeigeführt werden, so ist zu wiederholtem Male festgestellt worden, daß Licht und Wärme die Zerlegung des Cl₂-Moleküls in Cl-Atome bewirken, die bei dem

14) Vaughan u. Rust, J. Org. Chem. 5, 449 (1940)

15) DRP 746888

angegebenen Mechanismus auftritt. Auch die Oberfläche der Wandungen des Reaktionsgefäßes rufen gerne diese Reaktion hervor.¹⁶⁾

Der Abbruch einer Kette kann auf verschiedene Weise zu Stande kommen; durch den Aufprall eines Radikals oder eines Atoms gegen eine feste Oberfläche, oder durch Kombination von Radikalen.

Die Bildung von Olefinen und Chlorolefinen bei der Chlorierung gasförmiger gesättigter Kohlenwasserstoffe bei höheren Temperaturen ist eine erhärtete Tatsache. Solche Sekundärreaktionen können nicht als einfache Pyrolyse der chlorierten Produkte aufgefaßt werden, da nämlich ähnliche Versuche wesentlich höhere Temperaturen erforderten, um den gleichen Grad der Olefinbildung in Gegenwart von freiem Chlor zu erhalten. Es erscheint wahrscheinlich, daß solche Sekundärreaktionen durch "induzierten Zerfall" auftreten.

Die Ergebnisse der Arbeiten von Kölbl⁵⁾ machten es wahrscheinlich, daß weniger die Temperatur als das Mischungsverhältnis diese Sekundärreaktionen beeinflusst und zwar in dem Maße, daß eine Steigerung der Cl₂-Konzentration die Olefinbildung begünstigt. Eine parallel hierzu laufende Steigerung der Dichloridbildung gab die Veranlassung, einige Vorversuche mit wechselnden Cl₂-Konzentrationen durchzuführen, um die günstigsten Verhältnisse für eine maximale Dichloridbildung zu ermitteln. Diese Versuche bestätigten die Ergebnisse der Kölbl'schen Arbeiten.

Durch Erhöhung des Mischungsverhältnisses Chlor : Propan von 1 : 3 über 1 : 2 zu 1 : 1 stieg der durch Spaltreaktionen hervorgerufene Olefinanteil erheblich an, dementsprechend konnte auch die Dichloridbildung gesteigert werden, während die Bildung von Monochloriden herabgedrückt wurde.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Chlorpropanausbeuten wurden durch Siedeanalyse ermittelt, sie beziehen sich auf umgesetztes Propan. Der Olefinanteil ergab sich durch Analyse des im Gasometer aufgefangenen End-

16) Hass, Mc. Bee, Ind. Eng. Chem. 29, 1935 - 37.

Molmisch-Verh.

Prop.: Chlor	% Monochl.	% Dichloride	% Olefine	% Propanumsatz
3 : 1	85,0	8,3	6,7	35
2 : 1	70,0	15,0	15,1	55
1 : 1	61,0	21,3	17,7	70

Tab. 1

Einfluß des Molmischungsverhältnisses auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte bei der thermischen Chlorierung von Propan bei 300°.

gases. Der genaue Gang der Ausbeuteberechnung soll der Übersicht wegen an dieser Stelle nicht beschrieben werden. Er entspricht der Aufstellung der Propan- und Siedebilanzen, wie sie auf S. 11-13 aufgeführt sind.

Bei dem hohen Mischungsverhältnis von 1 : 1 traten gelegentlich starke oxydative Nebenreaktionen auf (Entflammung, C-Abscheidung). Beim Verhältnis 3 : 1 waren sie praktisch unbedeutend. 300° und 330° Reaktionstemperatur brachten keinen Unterschied in Bezug auf Mono- und Dichloridbildung. Bei 280° war der Cl₂-Umsatz nicht mehr quantitativ.

Die vorliegenden Ergebnisse machen es verständlich, daß zur Erzielung einer gesteigerten Dichloridbildung eine Erhöhung der Cl₂-Konzentration günstig ist, wie auch der steigende Propanumsatz zeigt. Andererseits besteht hierbei die Gefahr der Entflammung und C-Abscheidung, die eine weitere Steigerung der Cl₂-Menge unwahrscheinlich machen. Außerdem wirkt sich das gleichzeitige Anwachsen der Olefinbildung auf die Gesamtausbeute ebenfalls ungünstig aus.

Diese Tatsachen führten zu der Ansicht, daß die einmalige Zuführung der gesamten Chlormenge für die vorliegende Aufgabe unzuweckmäßig ist. Aus diesem Grunde wurde ein Mehrstufensystem entwickelt, bei dem die benötigte Chlormenge stufenweise zugegeben wurde. Auf diese Weise sollte es möglich sein, einmal die Chlormenge ohne Gefahr der Entflammung beliebig zu steigern,

zum anderen die durch Spaltreaktionen entstehenden Olefine zu chlorieren.

Die aus diesem Gedanken entwickelte Apparatur wird im folgenden Abschnitt dargestellt und beschrieben. In ihr soll durch thermische Chlorierung von Propan bei möglichst vollständigem Propan- und Chlorumsatz eine maximale Ausbeute an Dichloriden erzielt werden.

B. Experimenteller Teil

1) Apparatur und Ausgangsmaterialien:

Als Ausgangsmaterial kam ein 99,5 %iges Propan zur Anwendung, welches nur hoch geringe Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe enthielt. Als Reaktionsgefäße dienten Jenaer Glasrohre von 12 mm Durchmesser und 1000 mm Länge, die in einem Aluminiumblockofen D (A bb.1) mit Hilfe von Thermoreglern bequem auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht werden konnten. Beide Gase wurden zunächst durch Waschflaschen A mit conc. Schwefelsäure geleitet, um sie von Feuchtigkeit und Spuren der ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu befreien und gelangten über Reinigungstürme B mit Silicagel und Strömungsmesser C in die Mischungsräume M, in die sie durch feine Düsen eingespritzt wurden. Diese Methode hat den Zweck, einmal eine gute Durchmischung der Gase zu erreichen, zudem soll hierdurch die Möglichkeit einer Entflammung zurückgedrängt werden. Aus diesen Mischungsräumen strömte das Gasgemisch unmittelbar in die Reaktionszone. In die hintergeschalteten Vorlagen 1, 2 und 3 konnten die gebildeten Dichlorpropane nach der Kondensation in den mit Raschigringen gefüllten Rückflußkühlern, die durch Umspülen mit erwärmter Luft auf einer gewünschten Temperatur gehalten werden konnten, abtropfen. In geringen Mengen mitgerissene Produkte kondensierten in der mit CO₂-Azeton gekühlten Kühlfalle K aus. Die bei der Chlorierung entstandene Chlorwasserstoffsäure wurde mit Wasser in E ausgewaschen.

L. 3088

Apparatur zur thermischen
Chlorierung von Propan in
drei Stufen.

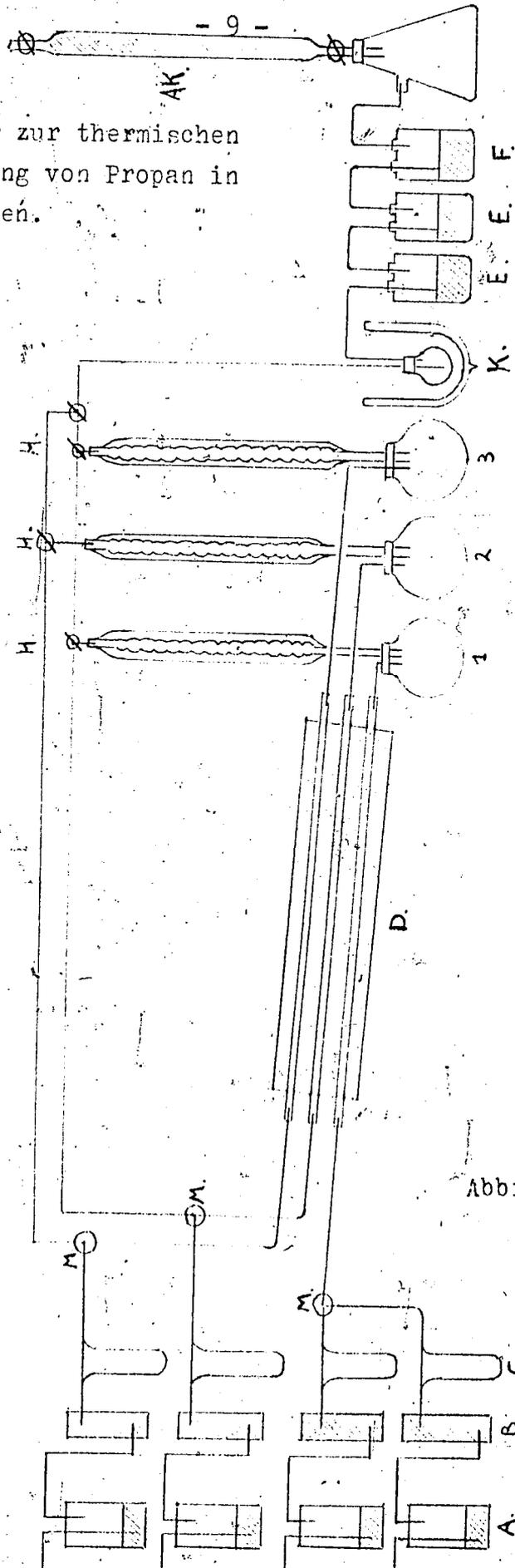


Abbildung I

Eine hintergeschaltete Waschflasche F mit 5%iger Kaliumjodid-
lösung zeigte durch Ausfällen von Jod an, wenn der Chlorumsatz
nicht quantitativ verlief. Zwei an das Ende der Apparatur ge-
schaltete A-Kohlerohre A.K. adsorbierten die gebildeten Mono-
chloride. Die Abgase wurden in einem Gasometer aufgefangen.

2) Reaktionsbedingungen und Versuchsergebnisse.

Die Chlorierung von Propan zu Dichloriden verlangt theo-
retisch ein molares Mischungsverhältnis Propan : ^{Chlor} = 1 : 2. Die
Anwendung eines solchen Gasmisches würde jedoch, wie vorher
erörtert, die Reaktion wegen zu starker oxydativer Nebenreak-
tionen unmöglich machen. Andererseits bewirkt eine Verringerung
des Chloranteils eine Steigerung der Monochloridbildung und hat
zudem eine Verringerung des Propanumsatzes zur Folge, denn er
beträgt, wie wir bereits erwähnten, beim Molverhältnis Propan :
Chlor = 3 : 1 nur noch 35%. Auch eine Erhöhung der Temperatur
auf über 300° führt nach den erzielten Ergebnissen zu keiner
wesentlichen Steigerung einer Dichloridbildung.

Diese aus den Vorversuchen ermittelten Erkenntnisse führten
zur Entwicklung der in Abb. 1 wiedergegebenen und bereits kurz
besprochenen Apparatur, in der durch Mehrstufenchlorierung bei
300° vollständiger Propanumsatz und weitgehende Dichloridbildung
erzielt wurde.

In der ersten Stufe wurde ein Propan-Chlor-Gemisch im Ver-
hältnis 2 : 1 bei einem Propandurchsatz von 70 Ltr/Std. zur Reak-
tion gebracht. Dieses Verhältnis liegt noch gerade außerhalb
der Grenzen der Entflammung und C-Abscheidung. Die bei der Reak-
tion gebildeten Dichloride kondensierten sich im Rückfluskkühler
der Vorlage 1 und tropften in diese ab. Die anderen Reaktionspro-
dukte, die sich aus Monochloriden, HCL, und nicht umgesetztem
Propan zusammensetzten, wurden unmittelbar nach Zuführung einer
neuen Chlormenge in den Ofen zurückgeführt und in einer zweiten
Stufe zur Reaktion gebracht. Hierbei fand eine weitere Chlorie-

nung des Propanes und auch der Monochloride zu Dichloriden statt, die in der gleichen Weise wie vorher in Vorlage 2 abtropften. In einer dritten Stufe wurden die gesamten nicht kondensierten Anteile einer weiteren Chlorierung unterworfen und zwar ebenfalls unmittelbar nach Zuführung einer neuen Chlormenge. Diese Art der Chlorierung brachte ein gutes Ergebnis. Auf diese Weise war es nämlich ohne Schwierigkeiten möglich, die Chlormenge auf das für eine Dichlorierung theoretische Verhältnisse zu bringen, ohne daß Entflammung eintrat.

Wegen der zunehmenden Verdünnung mit HCl-Gas in der zweiten und dritten Stufe konnten in diese bequem 40 bzw. 65 Ltr Chlor zugeführt werden und somit die Gesamtchlormenge auf 140 Ltr bei 70 Ltr Propan gesteigert werden. Die zunehmende Bildung von Dichloriden zeigte sich deutlich in der wachsenden Menge kondensierender Anteile in den Vorlagen 1, 2 und 3.

Die Konstruktion der Apparatur gestattete durch jeweiliges Schalten der Dreiweghähne H mit einer, zwei oder mit drei Stufen zu arbeiten. Auf diese Weise konnte die steigende Wirkung im Sinne einer Dichloridbildung deutlich gezeigt werden, wie die folgenden drei Versuchsbilanzen zeigen.

Die entstandenen Monochloride wurden aus den hintergeschalteten A-Köhlerohren mit überhitztem Wasserdampf ausgeblasen und zusammen mit den in den Dichloriden gelösten Anteilen durch Siedeanalysen des mit Kalk neutralisierten und wasserfreiem Na_2SO_4 getrockneten Gesamtproduktes ermittelt. Die gleichzeitig entweichenden Olefine und das unverbrauchte Propan wurden nach Abkühlen der kondensierenden Anteile im Gasometer aufgefangen und im Orsat'schen Gasanalysenapparat analysiert. Die Ausbeuten sind in Gew.% angegeben und beziehen sich auf umgesetztes Propan. In allen drei Versuchen lag der Chlorumsatz zwischen 99,1 und 99,8%, sodaß auf eine Chlorbilanz verzichtet wurde. Die Propanbilanzen werden in g errechnet.

Versuch I

Chlorierung in einer Stufe.

Propan 70 Ltr/h

Molmischungsverhältnis

Chlor 35 Ltr/h

Propan : Chlor = 2 : 1; $t = 300^\circ$

Monochloride : 68,5
 Dichloride : 14,3
 Trichloride : 1,1
 Olefine : 16,0

 Propanumsatz : 57,3%

Propanbilanz
 Angewandte Propanmenge : 1000

 gefunden als Monochloride : 392,1
 als Dichloride : 81,9
 als Trichloride : 6,3
 als Olefin : 91,5

 Nicht umgesetztes Propan : 425,0

Cl₂-Umsatz 99,5%

Siedetabelle

Siedebeginn 34,5°

cm ³	t°C						
3	34,6	27	40,5	51	46,5	75	46,5
6	34,6	30	45,2	54	46,5	78	46,6
9	34,6	33	46,5	57	46,5	81	66,5
12	34,6	36	46,5	60	46,5	84	70,0
15	34,6	39	46,5	63	46,5	87	79,0
18	34,7	42	46,5	66	46,5	90	85,2
21	34,7	45	46,5	69	46,5	93	96,5
24	34,8	48	46,5	72	46,5	99	120,0

Versuch II

Chlorierung in zwei Stufen

Propan 70 Ltr/h
 Chlor 75 Ltr/h

Molmischungsverhältnis

Propan : Chlor = ca 1 : 1 t = 300°

Monochloride : 35,9
 Dichloride : 45,5
 Trichloride : 6,8
 Olefine : 11,2

Propanbilanz
 Angewandte Propanmenge : 1000

Propanumsatz : 85,0%

gefunden als Monochloride : 305,1
 als Dichloride : 286,7
 als Trichloride : 57,8
 als Olefine : 95,2

Cl₂-Umsatz 99,8%

Nicht umgesetztes Propan : 148,0

Siedetabelle

Siedebeginn 34,5

cm ³	t ^o C						
3	34,6	27	46,5	51	85,5	75	96,0
6	34,6	30	46,5	54	85,5	78	96,0
9	34,6	33	46,5	57	86,2	81	118,0
12	34,6	36	46,5	60	89,5	84	118,0
15	40,2	39	46,8	63	95,5	87	118,9
18	45,2	42	69,8	66	95,7	90	118,9
21	46,5	45	70,0	69	95,7	93	135,2
24	46,5	48	70,0	72	95,7	99	139,0

Versuch III

Chlorierung in drei Stufen.

Propan 70 Ltr/h

Molmischungsverhältnis

Chlor 140 Ltr/h

Propan : Chlor = 1 : 2 t = 300°

%

Monochloride	: 21,2
Dichloride	: 66,0
Trichloride	: 11,0
Olefine	: 1,7
<hr/>	
Propanumsatz	: 100 %

Propanbilanz

Angewandte Propanmenge	: 1000
<hr/>	
gefunden als Monochloride	: 212
als Dichloride	: 660
als Trichloride	: 110
als Olefine	: 17
<hr/>	
Nicht umgesetztes Propan	: 0,0

Cl₂-Umsatz 99,1%

Nicht umgesetztes Propan : 0,0

Siedebeginn 34,5°

Siedetabelle

cm ³	t ^o C						
3	34,6	27	70,5	51	96,2	75	118,0
6	34,6	30	70,5	54	96,2	78	118,5
9	40,2	33	70,5	57	96,2	81	118,5
12	46,6	36	85,2	60	96,2	84	118,9
15	46,6	39	88,0	63	96,2	87	119,2
18	46,6	42	88,0	66	96,2	90	135,5
21	46,8	45	88,5	69	97,8	93	139,0
24	68,9	48	94,5	72	118,0		

Der Übersicht halber sind die Ergebnisse dieser drei Versuche in der folgenden Abb. 2 bildlich zusammengefaßt.

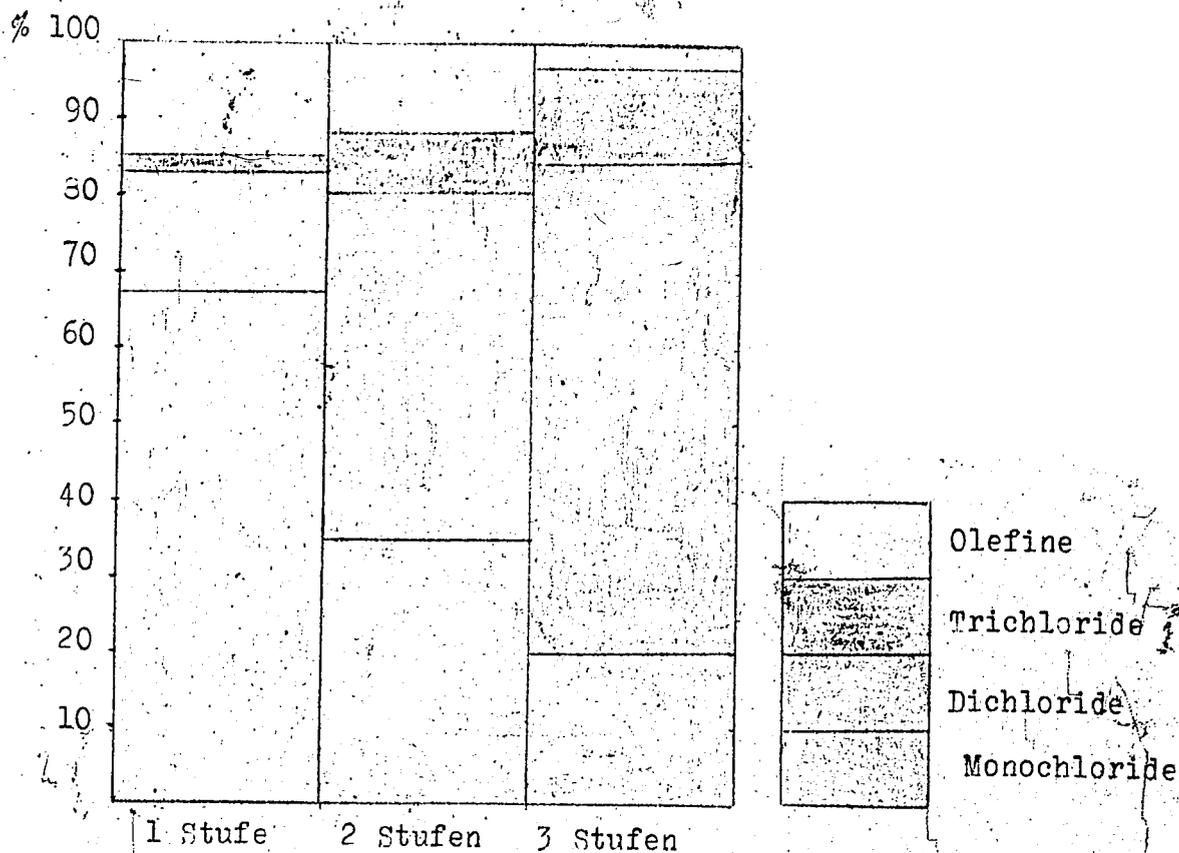


Abb. 2

Zusammensetzung der Reaktionsprodukte bei der thermischen Chlorierung von Propan in mehreren Stufen bei 300°.

Die vorliegenden Versuchsbilanzen zeigen deutlich das ~~er-~~ sprunghafte Anwachsen der dichlorierten Propane bei steigender Stufenzahl. Das Ergebnis des ersten Versuches mit einem molaren Mischungsverhältnis Propan : Chlor = 2 : 1 stimmt gut mit dem bereits früher erörterten Versuch (siehe Tab. 1) überein. Beim zweiten Versuch stieg allerdings der Anteil an Dichloriden spontan an von 14,5 auf 45,5%, während die Olefinbildung im Gegen-

satz zu dem in Tab.1 wiedergegebenen Versuch von 16% auf 11,2 % absank. Der Grund hierfür ist offensichtlich eine in der zweiten Stufe einsetzende Weiterchlorierung der wieder durchgesetzten Monochloride einerseits, und eine Chloraddition an die Ungesättigten andererseits. Die Chlorierung in drei Stufen endlich gestaltete die Verhältnisse noch wesentlich günstiger, stieg doch der Anteil an Dichloriden auf 66 %, während die Olefinbildung auf 1,7 % absank. Eine Trichloridbildung, die in der ersten Stufe noch sehr gering war, stieg von 1,1 über 6,8 auf 11,0 %. Die durch die dauernd mitgeführte Salzsäure wachsende Strömungsschwindigkeit rief wahrscheinlich geringe Anteile an Dichloriden mit, die dann weiter chloriert wurden. Der Anteil an Monochloriden sank entsprechend auf 21,2 % ab. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß diese bei der Dreistufenchlorierung gebildeten 21,2 % Monochloride sich ausschließlich in gelöster Form bei den Di- und Trichloriden vorfanden, die in die Vorlage abgetropft waren, während die A-Köhleröhre keine Monochloride mehr enthielten. In diesem Zusammenhang erscheint es möglich, durch kontinuierliches Abdestillieren der Monochloride aus den Vorlagen und Rückführen in die Reaktionsräume, die Ausbeute an Dichloriden noch zu steigern.

C. Reindarstellung der Propandichloride durch fraktionierte Destillation.

1) Destillationskolonnen.

Für die Trennung der im Gemisch anfallenden chlorierten Propane kamen nur hochleistungsfähige Destillationskolonnen zur Anwendung, da die Siedepunkte der einzelnen Komponenten teilweise recht nahe beieinanderliegen. So diente als Austauschmole eine von der Fa. Greiner und Friedrichs gelieferte Glockenbodenkolonne nach Braun mit 60 Böden. Der Destillationsaufsatz wurde nach eigenen Angaben hergestellt und gestattete nach dem Prinzip der totalen Kondensation die Einstellung jedes gewünschten Rück-

laufverhältnisses. Die günstigsten Destillationsbedingungen wurden empirisch durch mehrere Vordestillationen mit eigenen Produkten und mit binären Gemischen (Toluol/Benzol) ermittelt. Hiernach erwies sich ein 2 Ltr-Rundkolben als das günstigste Verdampfungsgefäß. Die Heizung konnte im Ölbad mit einem Thermoregler gut gesteuert werden. Ein Rücklaufverhältnis von 1 : 10 bis 1 : 15 bei einem Durchsatz von 500 cm^3 in 12 Stunden brachte eine gute Trennung, wie aus den Siedekurven in Abb. 3 und 4 zu ersehen ist.

In einer Destillationskolonne nach Jantzen wurden die in der Bruun'schen Kolonne geschnittenen Fraktionen erneut destilliert, außerdem kam diese Kolonne später bei der Analysierung der Produkte aus Isomerisationsversuchen dauernd zur Anwendung. Obgleich sie nur kleine Durchsätze gestattet, ist ihre Trennleistung ausgezeichnet. Auch hierbei wurde der gleiche total kondensierende Aufsatz benutzt.

Zur Identifizierung der einzelnen Komponenten dienten neben der Ermittlung ihrer Siedelage die Bestimmung ihrer Dichte, sowie die quantitative Bestimmung ihres Chlorgehaltes nach Carius. Außerdem wurden durch Refraktionsmessungen ihre Brechungsquotienten bestimmt.

2) Siedekurven

Die im Folgenden dargestellten Siedekurven sind das Ergebnis zweier Siedeanalysen, die mit der Bruun'schen Kolonne durchgeführt wurden.

Abbildung 3 zeigt eine Analyse des Gesamtproduktes und demonstriert die Bilanz der Dreistufenchlorierung. Die gebildeten Trichloride sind nicht berücksichtigt. Der %-Anteil der einzelnen Komponenten ist auf der oberen Koordinate abzulesen. Der Einsatz betrug 1500 cm^3 .

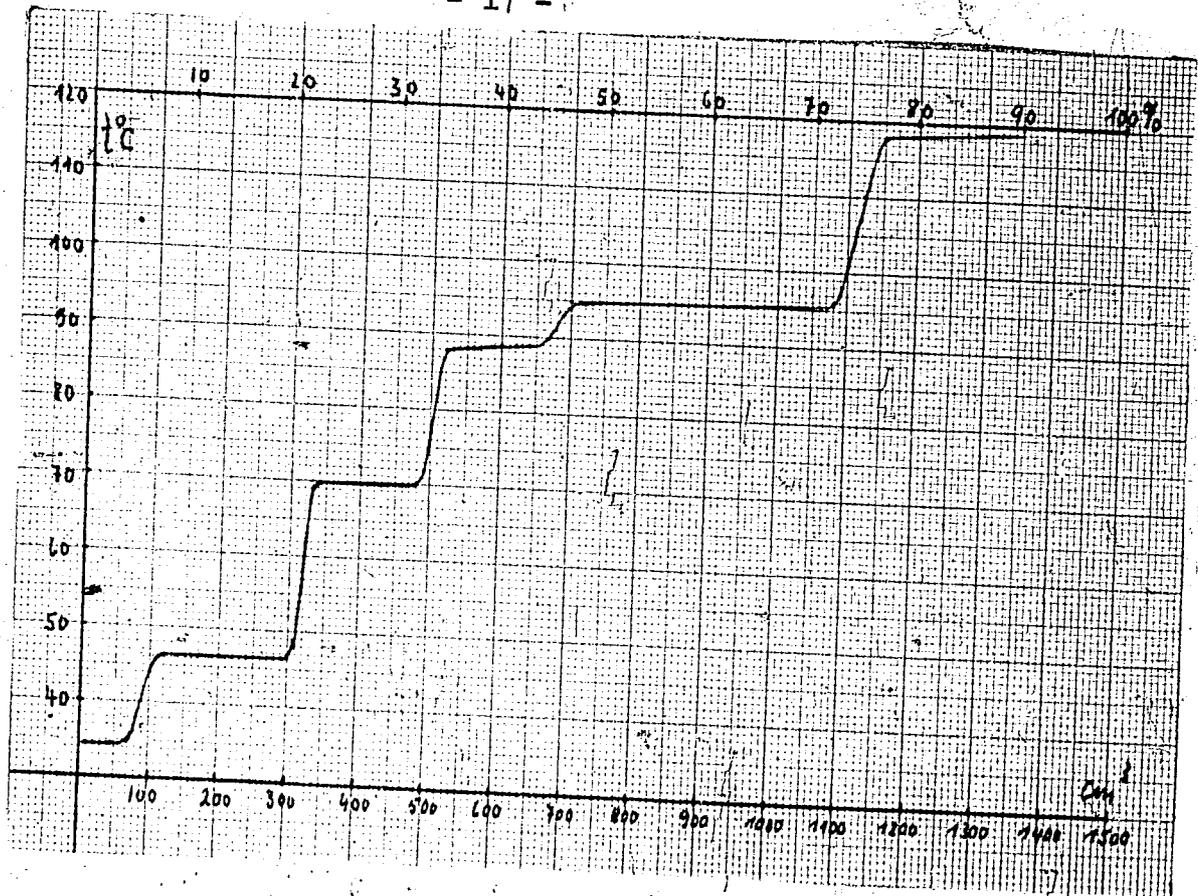


Abbildung 3

Siedeanalyse der bei der thermischen Chlorierung von Propan anfallenden Gesamtprodukte.

Propane	Ausbeute %	Eigene Werte			Literaturwerte ¹⁾		
		Kp _{760 mm}	D ₁₅	n _D ²⁰	Kp _{760 mm}	D	n _D
Isopropchl.	6,50	34,8	0,8590	-	36,5	D ₂₀ 0,8588	n _D ¹⁵ 1,3811
n-Propchl.	15,2	46,6	0,8967	-	46,7	D ₁₅ 0,8969	n _D ²⁰ 1,3885
2,2-Dichlpr.	11,0	70,0	1,0774	1,4099	70,5	D ₁₅ 1,0776	n _D ²⁰ 1,4093
1,1-Dichlpr.	12,0	88-89	1,1470	1,4288	89,6	D ₁₀ 1,143	n _D ²⁰ 1,4320
1,2-Dichlpr.	28,0	95-96	1,1659	1,4392	96,8	D ₁₄ 1,1656	n _D ²⁰ 1,4388
1,3-Dichlpr.	15,0	118-120	1,2001	1,4510	120,4	D ₁₅ 1,2010	n _D ²⁰ 1,4499
Trichloride	11,0	-	-	-	-	-	-

1) Beilstein, Bd. 1, 104 - 105

Abbildung 4 zeigt die prozentuale Zusammensetzung des Propandichloridgemisches. Mono- und Trichloride waren vorher entfernt. Hervorstehend ist der große Anteil an 1,2-Dichlorpropan mit 42,5 %. Die Produkte mit doppeltchloriertem C-Atom sind mit 16,6 bzw. 18,2 % ziemlich gleich beteiligt, während das endständig chlorierte Propan mit 22,7 % vorliegt.

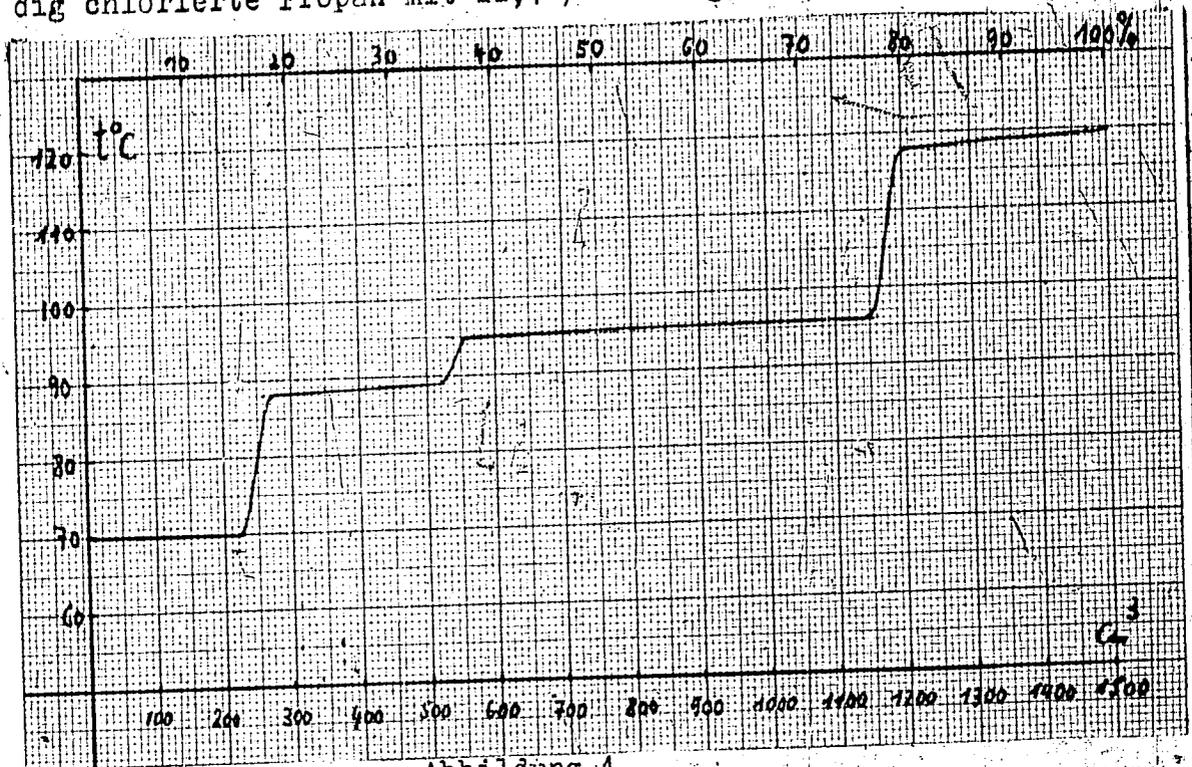


Abbildung 4

Siedeanalyse der bei der thermischen Chlorierung von Propan anfallenden Dichlorpropane.

Propane	Ausbeute %	Eigene Werte			Literaturwerte ¹⁾		
		Kp ₇₆₀	D ₁₅	n _D ²⁰	Kp _{H₀}	D	n _D
2,2-Dichlpr.	16,6	70,0	1,0774	1,4099	70,5	D ₁₅ 1,0776	n _D ²⁰ 1,4093
1,1-Dichlpr.	18,2	88-89	1,1470	1,4288	89,6	D ₁₀ 1,143	n _D ²⁰ 1,4320
1,2-Dichlpr.	42,5	95-96	1,1659	1,4392	96,8	D ₁₄ 1,1656	n _D ²⁰ 1,4388
1,3-Dichlpr.	22,7	118-120	1,2001	1,4510	120,4	D ₁₅ 1,2010	n _D ²⁰ 1,4499

1) Beilstein, Bd. 1, 104-105

II. Über die katalytische Umlagerung zweifach chlorierter Propane.

A. Theoretischer Teil.

Die intramolekulare Umlagerung organischer Moleküle ist in der Chemie eine bekannte Erscheinung. Hierzu gehören Doppelbindungsverschiebungen, Wanderung von Substituenten, Umwandlungen geradkettiger Kohlenwasserstoffe in verzweigte Ketten, Ringschlüsse und andere. Solche Isomerisationsreaktionen zeigen, daß die Forderung der möglichst geringen Strukturänderung bei chem. Reaktionen nicht immer erfüllt ist. Jenseits des Gültigkeitsbereiches dieses Prinzips tritt an seine Stelle die Frage nach den Änderungen des Molekülbaues und den ihnen zu Grunde liegenden Gesetzmäßigkeiten. Beim Vorliegen gewisser Eigentümlichkeiten der Molekülstruktur treten innermolekulare Umlagerungen in großer Regelmäßigkeit ein. Dieses gilt vor allem für die Pinakolin- und Retropinakolin-, die Benzilsäure- und die Beckmann'sche Umlagerung, die auch am besten studiert wurden.

Nach Meerwein¹⁷⁾ der die bicyclischen Alkohole vom Pinakolin- und Pinakontypus untersuchte, sind es nicht die Alkohole selbst, die die Umlagerung erleiden, sondern die Umlagerungen sind an die Ester dieser Alkohole von starken Mineral Säuren gebunden. Dieses gilt auch für Wasserabspaltungen aus den Alkoholen selbst mittels Katalysatoren. Es tritt hierbei nämlich Umlagerung nur ein bei Anwendung von Wasserabspaltungsmitteln, die entweder starke Säuren sind oder als Säure reagieren können, wie Chlorzink und Phosphorpentachlorid. Die Wasserabspaltung besteht hierbei in Esterbildung in der ersten Stufe und dem folgenden thermischen Zerfall des Esters. Diese als Zwischenprodukte auftretenden Ester sind ebenso wie die Halogenide, wegen leicht erfolglicher Ionisierung, zumal bei Gegenwart von Katalysatoren, der Umlagerung zugänglich.

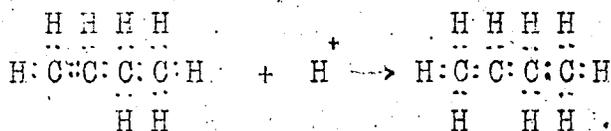
17) Meerwein, Ann. 435, 190 (1924)

Auf Grund dieser Tatsachen müßte die Isomerisierung der Ester starker Säure von den entsprechenden Estern aller Alkohole zu erwarten sein. Le Bel und Green ¹⁸⁾ zeigten, daß bei der Wasserabspaltung aus Isobutylalkohol mit Zn Cl₂ bei hohen Temperaturen nicht nur Isobutylene, sondern auch symmetrisches Dimethyläthylen entsteht.

Es lag nahe, auch die Halogenverbindungen der niederen aliphatischen Kohlenwasserstoffe auf ihre Umlagerungsfähigkeit zu untersuchen. Lucas und Jameson ¹⁹⁾ zeigten, daß sich Alkylhalogenide beim Erhitzen, über die Olefine als Zwischenstufe, in eine stabile Form umlagern können. Eltekoff ²⁰⁾ isomerisierte Isobutylbromid durch Erhitzen auf 230° z.T. in das tertiäre Bromid und das Isobromid. Es bildet sich ein Gleichgewicht von 76 % Tertiärbromid und 24 % Isobromid.

Den Reaktionsmechanismus dieser Umlagerungen deutete man dahin, das Halogenwasserstoff primär abgespalten und sekundär wieder an das Zwischenprodukt, im betrachteten Falle, Isobutylene angelagert würde. Michael ²¹⁾ zeigte jedoch, daß die HBr-Abspaltung langsamer vor sich geht als die Umlagerung in das tertiäre Bromid. Es ist daher wahrscheinlicher, daß das Bromid sich über das Kation innermolekular umlagert, die thermische Zersetzung in Butylene und Bromwasserstoff aber nur als Nebenreaktion verläuft.

Nach Whitmore ²²⁾ tritt als Zwischenprodukt bei der intramolekularen Umlagerung organischer Moleküle ein Molekülfragment auf, das ein C-Atom mit einem Elektronensextett besitzt. Die Bildung eines solchen Molekülfragments aus einem Olefin z.B. erfolgt durch Aufnahme eines Protons. ²³⁾



18) Le Bel und Green, Bl. (1) 29, 506 (1878)

19) Lucas und Jameson, Chem. J. Ser. A.J. allgem. Chem. 8, 1232

20) Eltekoff, B 6, 1258 (1873)

21) Michael, Ann. 379, 270 (1910)

22) J. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 54, 3274 (1932)

Bei genügend langer Lebensdauer kann sich dieses positiv geladene Molekülfragment umlagern und durch Abspaltung eines Protons, das die Reaktionskette fortsetzt, ein durch die Struktur des C-Skeletts unterschiedenes Isomeres, im betrachteten Falle Isobuten liefern. Wenn sich das Molekülfragment an ein anderes Bienenmolekül anlagert, bildet sich unter Abspaltung eines Protons das Dimere.

Als Isomerisationskatalysator haben sich die Halogenide der Metalle Aluminium, Bor, Zink und Eisen besonders bewährt. So zeigte Frank C. Whitmore ²⁴⁾ bei seinen Arbeiten über die Darstellung und Eigenschaften des 2- und 3-Chlorpentans, daß diese Verbindungen beim Schütteln mit $ZnCl_2$ ein Gleichgewichtsgemisch bilden, welches ca. 80% 2-Chlorpentan enthält. Diese Operation gelingt auch mit $AlCl_3$ und $FeCl_3$. Über die Anwendung des Borfluorids als Katalysator bei der Halogenverschiebung in aromatischen Äthern berichtet Küstner ²⁵⁾ und holländische Autoren ²⁶⁾ untersuchten die Isomerisation von aliphatischen und alizyklischen Kohlenwasserstoffen mit $AlCl_3$. Eine französische Patentschrift ²⁷⁾ zeigt die Isomerisation von Kohlenwasserstoffen durch Behandeln geradkettiger Kohlenwasserstoffe mit $AlCl_3$ und HCl bei erhöhten Temperaturen und Drucken. Zelinski ²⁸⁾ studierte die Einwirkung von $AlCl_3$ auf Zykloparaffine. Aus Zyklohexan hat er über Methylzyklopentan und Dimethylzyklobutan 1,2,3,-Trimethylzyklopropan dargestellt.

Aber auch Oberflächenkatalysatoren wie Bauxit, Silicagel und Aktivkohle kommen häufig zur Anwendung. So gelingt zum Beispiel die unmittelbare Überführung von geradkettigen Kohlenwasserstoffen in verzweigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch Behandeln mit Bauxit und SiO_2 bei 500° ²⁹⁾.

23) Laughlin, Nash, Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 56, 1395 (1934)

24) Frank C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 60, 2536 (1938)

25) D. Küstner, Angew. Chem. 54, 273-81

26) A. Schuit, H. Hoog u. J. Verheus, Recueil, Trav. Chim. 59, 793

27) F.P. 861081 (1941)

28) Zelinski und Pollak, Ber. 65, 1125 (1932)

29) F.P. 859847 (1940)

Manche Forscher sind der Ansicht, daß sich bei der Isomerisation ein Gleichgewicht einstellt, welches am günstigsten zu erreichen ist, wenn man von Gemischen aller theoretisch möglichen Isomeren ausgeht. Koch und Richter³⁰⁾ zeigten in ihren Arbeiten über die Isomerisation der Butene mit Hilfe von Katalysatoren, daß die Lage der erzielten Gleichgewichte mit dem von Frost³¹⁾ aus den freien Energien der Butenisomeren berechneten Werten übereinstimmt. Diese Übereinstimmung gelang allerdings nur bei Anwendung von Katalysatoren, die eine Nebenreaktionsfreie Isomerisierung zuließen. Es ist daher verständlich, daß man bei einer katalytischen Isomerisation, bei denen Nebenreaktionen auftreten, von einer Gleichgewichtseinstellung im strengen Sinne nicht sprechen kann, da sich der Katalysator an der Reaktion selbst zu sehr beteiligt. Die bereits für Isomerisationen als günstig erwähnten Katalysatoren AlCl_3 , ZnCl_2 usw. neigen besonders stark zu Nebenreaktionen in Form von Polymerisationen, Kondensationen und Bildung von Doppelverbindungen. Diese Nebenreaktionen können je nach den Reaktionsbedingungen so weit gehen, daß sie den Katalysator blockieren und damit völlig unwirksam machen. In diesem Falle hat sich Chlorwasserstoffsäure als besonders geeigneter Reaktionsbeschleuniger erwiesen. Durch sie können diese Polymerisationsreaktionen weitgehend zurückgedrängt werden. Auf diese Tatsache wird im experimentellen Teil dieser Arbeit noch näher eingegangen.

Im Rahmen der Aufgabenstellung sollen nun die Möglichkeiten einer Isomerisation der zweifach chlorierten Propane untersucht werden. Nach den erörterten Gesichtspunkten kommen hierbei im Wesentlichen zwei Methoden in Frage. Einmal das Arbeiten in flüssiger Phase mit Friedel-Craftt'schen Katalysatoren und zum anderen Versuche in der Dampfphase mit Oberflächen-Katalysatoren. Da AlCl_3 sich als überaus günstig für Umlagerungsreaktionen erwiesen hat, nehmen in der vorliegenden Arbeit Versuche mit diesem Katalysator den weitaus größten Teil ein.

30) Koch und Richter, Öl u. Kohle (April 1944)

31) A.W.Frost, Chem.J.Ser. A allg.Chem. 9, 1813 (1939)

B. Experimenteller Teil u. Versuchsergebnisse.

1) Über das Verhalten der Dichlorpropane gegenüber AlCl_3 .

Zur Ermittlung der günstigsten Versuchsbedingungen wurde in einigen Vorversuchen das Verhalten der chlorierten Propane gegenüber AlCl_3 bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Zu diesem Zweck kamen gleiche Mengen reiner Propandichloride mit gleichen Mengen gepulvertem AlCl_3 zur Reaktion.

Bei 25° setzte beim 2,2-Dichlorpropan eine stürmische HCl-Entwicklung ein. Das Produkt war nach wenigen Minuten tief-schwarz und restlos verharzt. Diese Polymerisationserscheinung nahm von 2,2-Dichlorpropan über 1,1 und 1,3 zum 1,2-Dichlorpropan ständig ab. Bei der 1,2-Verbindung setzte eine HCl-Entwicklung erst nach Stunden ein.

Eine Erniedrigung der Temperatur konnte diese Reaktionen weitgehend zurückdrängen. Bei 0° war sie in allen Fällen praktisch unbedeutend und erhebliche Mengen AlCl_3 gingen in Lösung. Bemerkenswert ist die Feststellung, daß man die bei 0° erzielten Lösungen von AlCl_3 vorsichtig auf 25° erwärmen konnte, ohne daß eine wesentliche Polymerisation eintrat. Offenbar geht das AlCl_3 beim Lösen in organische Lösungsmittel in eine andere Form über, eine Erscheinung, die auch in der Literatur ³²⁾ beschrieben ist.

Auch das Einleiten scharf getrockneter HCl drängt die Polymerisation zurück, allerdings nicht in dem Maße wie eine Temperaturerniedrigung.

Nach diesen Ergebnissen scheint unter den Propandichloriden die Stabilität des 1,2-Dichlorpropan am größten zu sein und über 1,3 und 1,1 nach 2,2-Dichlorpropan abzunehmen. Diese Annahme wird durch die Tatsache bekräftigt, daß die Instabilität

32) Kränzlein, „Das AlCl_3 in der org. Synthese“.

der Verbindungen mit zweifach chloriertem sekundären C-Atom in der organischen Chemie eine bekannte Erscheinung ist, außerdem sei in diesem Zusammenhang auf die quantitative Zusammensetzung des Propandichloridgemisches (S.17 Abb.4) hingewiesen, wie es bei der Chlorierung von Propan anfällt.

2.) Umlagerungsversuche mit reinen Propandichloriden.

a) 1,2-Dichlorpropan.

1) Versuche unter Druck.

100 cm³ 1,2-Dichlorpropan wurden im Schüttelautoklaven von 400 cm³ Inhalt mit 10 g gepulvertem AlCl₃ unter einem HCl-Druck von 10 atü zur Reaktion gebracht. Die Temperatur betrug 20°; Versuchsdauer 20 Stunden. Angesetzt wurde der Versuch bei 0° auf Grund der bereits erörterten Tatsache, daß bei dieser Temperatur eine ungestörte Lösung von AlCl₃ möglich ist. Beim Aufpressen der Salzsäure zeigte sich, daß das Produkt erhebliche Mengen zu lösen im Stande war. Die Aufarbeitung nach Beendigung des Versuches erfolgte in der üblichen Weise durch Zersetzen mit Eis und HCl, Ausäthern, Auswaschen, Trocknen und fraktionierte Destillation.

Das Produkt hatte sich tiefblau gefärbt und bestand zu 80% aus unverändertem 1,2-Dichlorpropan. Die restlichen 20% waren verharzte Anteile.

Der zweite Versuch wurde bei höherer Temperatur und mit der doppelten Menge AlCl₃ durchgeführt.

Ansatz: 100 cm³ 1,2-Dichlorpropan
20 g AlCl₃
t = 100°

HCl-Druck 10 atü; Dauer 20 Stunden.

Unter diesen Versuchsbedingungen fand eine weitestgehende Zersetzung und Polymerisation statt. Der Druck stieg auf über 100 atü. Ein Gemisch aus Kohlenstoff und verharzten Bestandtei-

len blieb im Autoklaven zurück.

Ansatz: 100 cm³ 1,2-Dichlorpropan
2 g AlCl₃; t = 20°
HCl-Druck 50 atü; Dauer 20 Stunden.

Eine Herabsetzung der AlCl₃ Menge auf 2 g brachte praktisch keine-Reaktion. 98% des eingesetzten Produktes wurde unverändert zurückgehalten.

Auch eine Steigerung des HCl-Drucks auf 100 atü drängte lediglich die Polymerisation geringfügig zurück, wie der folgende Versuch zeigt.

Ansatz: 100 cm³ 1,2-Dichlorpropan
10 g AlCl₃
t = 20°
HCl-Druck 100 atü; Dauer 20 Stunden.

85% gingen unverändert in der Kolonne über; 15% Verharzung.

2) Versuche bei Normaldruck.

Da eine Umlagerung von 1,2-Dichlorpropan im Autoklaven unter obigen Versuchsbedingungen nicht möglich schien, wurden nunmehr Versuche unter Normaldruck mit Nitrobenzol als Verdünnungsmittel durchgeführt, zumal sich Nitrobenzol als gutes Lösungsmittel für AlCl₃ erwiesen hatte.

Das Produkt wurde im kräftigen HCl-Stoffm in eine Lösung von AlCl₃ in Nitrobenzol eindestilliert; das Gemisch kräftig gerührt.

Ansatz: 100 cm³ 1,2-Dichlorpropan
100 cm³ Nitrobenzol
10 g AlCl₃
t = 20°
Dauer 10 Stunden.

Während des Versuches blieb die Temperatur konstant. Nach der üblichen Aufarbeitung gingen 90 cm³ unverändertes 1,2-Dichlorpropan in der Kolonne über.

Ansatz: 100 cm³ 1,2-Dichlorpropan
100 cm³ Nitrobenzol
50 g AlCl₃
t = 20°
Dauer 10 Stunden.

Eine Steigerung der AlCl₃ Menge hatte auch hier eine starke Verharzung zur Folge. Keine Umlagerung.

Ansatz: 100 cm³ 1,2-Dichlorpropan
100 cm³ Nitrobenzol
10 g AlCl₃; t = 80°
Dauer 10 Stunden.

Bei Erhöhung der Temperatur auf 80° traten ebenfalls erhebliche Polymerisationsreaktionen auf. Keine Umlagerung.

Unter diesen Reaktionsbedingungen ist offensichtlich eine Isomerisation des 1,2-Dichlorpropan nicht möglich. Aus den bisher erzielten Resultaten ist allerdings bereits zu ersehen, daß die Anwendung verhältnismäßig hoher AlCl₃-Mengen sich ungünstig auswirken und eine starke Polymerisation zur Folge haben. Eine Erhöhung der Temperatur wirkt ebenfalls zu Gunsten einer Polymerisation, während steigende HCl-Konzentrationen durch Erhöhung des HCl-Druckes diese Erscheinungen zurückdrängen scheinen. Verdünnungen mit Nitrobenzol wirken anscheinend reaktionshemmend.

Die Ergebnisse dieser Versuche bekräftigen die bereits im Verlaufe dieser Arbeit geäußerte Annahme, daß unter den Propan-dichloriden das 1,2-Dichlorpropan die energieärmste und damit stabilste Verbindung ist. Die Isomerisation in die endständige Form wird unter diesen Bedingungen wohl schwierig zu erreichen sein.

b) 1,3-Dichlorpropan.

1) Versuche unter Druck.

Ansatz: 100 cm³ 1,3-Dichlorpropan
 10 g AlCl₃
 t = 20°

HCl-Druck 10 atü; Dauer 20 Stunden.

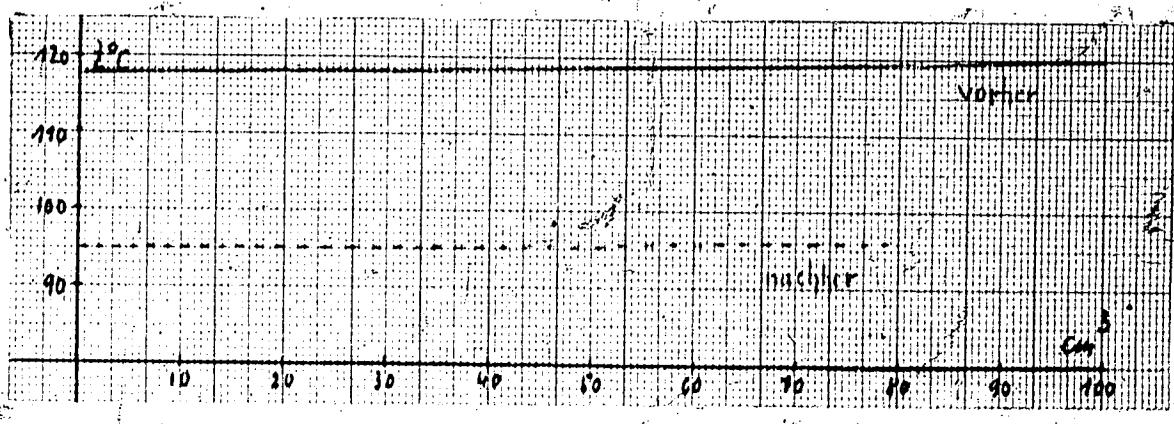


Abbildung 1

Siedebeginn 95°

cm ³	t°C						
5	95,0	25	95,0	45	95,0	65	96,8
10	95,0	30	95,0	50	95,5	70	95,8
15	95,0	35	95,0	55	95,5	75	96,0
20	95,0	40	95,0	60	95,5	80	96,0

Siedetabelle zu Abb. 1

Hierbei gelang die Umlagerung in 1,2-Dichlorpropan und zwar zu 80%, wie aus der Kurve (Abb. 1) zu ersehen ist. Leichte Verharzungen deuten auf Polymerisationen, sie machen mit Versuchsverlusten etwa 20% aus.

Von dem umgelagerten Anteil waren praktisch 100% in 1,2-Dichlorpropan isomerisiert, (wie auf der oberen Koordinate zu ersehen ist) Dieses Ergebnis wurde in einem zweiten Versuch bestätigt.

Ansatz: 100 cm³ 1,3- Dichlorpropan
 100 cm³ Nitrobenzol
 10 g AlCl₃
 t = 20°

3167

HCl-Druck 10 atü; Dauer 20 Stunden.

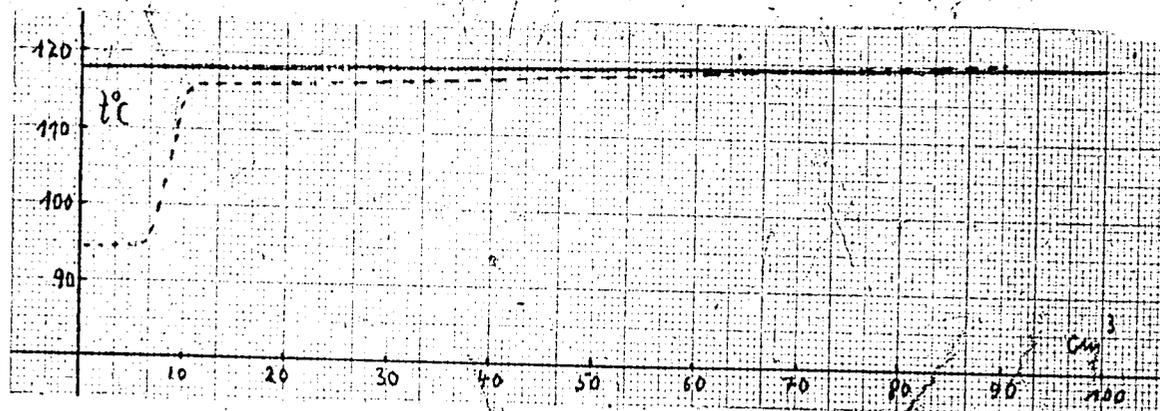


Abbildung 2

Siedebeginn 95,0°

cm ³	t°C						
2	95,5	14	117,5	40	118,0	70	119,5
4	95,5	16	117,5	45	118,0	75	119,8
6	95,8	20	117,8	50	118,5	80	119,8
8	105,5	25	117,8	55	118,8	85	119,8
10	117,0	30	118,0	60	119,0	90	120,0
12	117,0	35	118,0	65	119,0		

Siedetabelle zu Abb.2

Bei der Anwendung von Nitrobenzol als Verdünnungsmittel wurden, wie aus Abb.2 zu ersehen ist, nur 5% in 1,2-Dichlorpropan umgelagert. Die Nebenreaktionen allerdings waren sehr gering, denn die Versuchsverluste betragen nur 10%. Die Annahme, daß Nitrobenzol auf Grund seiner starken elektrochemischen Eigenschaften (semipolare Bindung) den Reaktionsmechanismus ungünstig beeinflusst, wurde ^{durch} dieses Ergebnis erhärtet.

In folgender Versuchsserie sollte der Einfluß der Temperatur einerseits, sowie die Menge Katalysator andererseits, untersucht werden. Außerdem wurde der HCl-Druck variiert.

Vers. Nr.	Ansatz	Druck atü	t °C	Dauer Std	Ergebnis
1	100 cm ³ 1,3-Dichlorpropan 10 g AlCl ₃	10	0	20	Keine Umlagerung. Nur leichte Polymerisation.
2	100 cm ³ 1,3-Dichlorpropan 10 g AlCl ₃	10	80	20	Völlige Verharzung. 90% Verluste.
3	100 cm ³ 1,3-Dichlorpropan 2 g AlCl ₃	10	20	20	Nur 10% in 1,2-Dichl.-Propan umgelagert. Leichte Polymerisation
4	100 cm ³ 1,3-Dichlorpropan 20 g AlCl ₃	10	20	20	Starke Verharzung. 15% zurückgew. Produkt in 1,2-Dichlorpropan umgelagert.
5	100 cm ³ 1,3-Dichlorpropan 10 g AlCl ₃	100	20	20	Ergebnis wie in Abb. 1

Abbildung 3

Diese Ergebnisse decken sich mit den bereits bei den Umlagerungsversuchen mit 1,2-Dichlorpropan gemachten Erfahrungen, wonach eine Temperatur von 20° und eine AlCl₃-Menge von 10% bez. auf angewandtes Produkt die günstigsten Reaktionsbedingungen zu sein scheinen. Erhöhter HCl-Druck übt hiernach keinen Einfluß auf die Reaktion aus.

2) Versuche unter Normaldruck.

Ansatz: 100 cm³ 1,3-Dichlorpropan
100 cm³ Nitrobenzol
10 g AlCl₃
t = 20°; Dauer 10 Stunden.

1,3-Dichlorpropan blieb unter diesen Bedingungen in seiner Gesamtheit unverändert. (Störender Einfluß des Nitrobenzols).

Ansatz: 250 cm³ 1,3-Dichlorpropan
25 g AlCl₃
t = 20°
Dauer 10 Stunden.

Während der Dauer des Versuches wurde in das bei 0° ange-setzte Gemisch aus 1,3-Dichlorpropan und AlCl_3 ein kräftiger getrockneter HCl-Strom geleitet und dauernd gerührt. Es fand keine Umlagerung statt. 20% verharzte Anteile.

Obgleich die Isomerisation unter Normaldruck aus technischen Gründen erstrebenswert erscheint, gelang die Übertragung der erzielten Druckumlagerung des 1,3-Dichlorpropan auf Normalbe-dingungen nicht. Offenbar übt die HCl-Konzentration einen recht erheblichen Einfluß bei der Reaktion aus. Die Anwendung von Nitrobenzol als Verdünnungskomponente hat sich endgültig als ungünstig erwiesen. Wahrscheinlich wirkt sich auch die durch Verdünnung bedingte Konzentrationsverringierung des Propandi-chlorides negativ auf eine Isomerisation aus.

c) 1,1-Dichlorpropan.

1) Versuche unter Druck:

Unter den bisher als günstig erwiesenen Bedingungen wurde nunmehr 1,1-Dichlorpropan einer Isomerisation unterworfen.

Ansatz: 100 cm^3 1,1-Dichlorpropan
 10 g AlCl_3
 $t = 20^{\circ}$

HCl-Druck 10 atü; Dauer 20 Stunden.

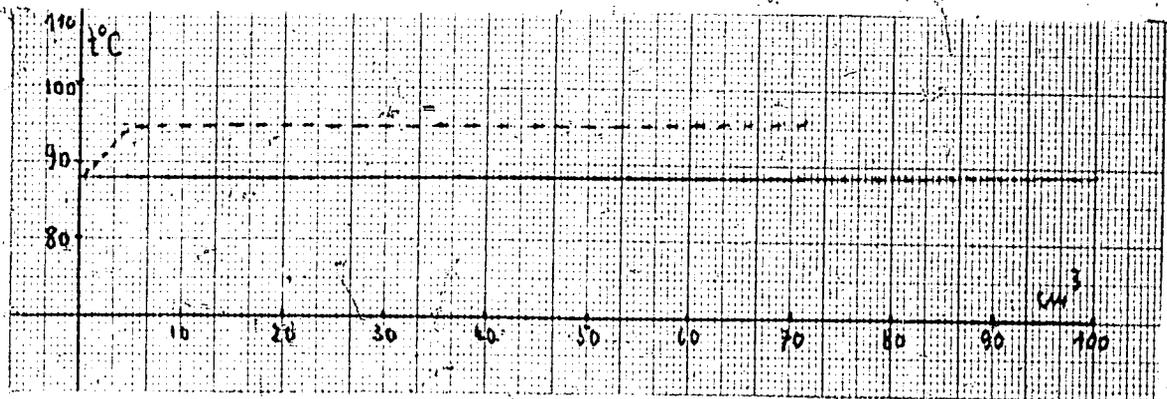


Abbildung 4

Siedebeginn 87,5°

<u>cm³</u>	<u>t°C</u>	<u>cm³</u>	<u>t°C</u>	<u>cm³</u>	<u>t°C</u>	<u>cm³</u>	<u>t°C</u>
2	89,0	10	95,0	35	95,5	55	95,8
4	94,5	15	95,5	40	95,5	60	95,8
6	95,0	20	95,5	45	95,5	65	96,0
8	95,0	25	95,5	50	95,8	70	96,0

Siedetabelle zu Abb.4

Wie aus Abb. 4 zu ersehen ist, gelang unter diesen Bedingungen ebenfalls die Umlagerung des 1,1-Dichlorpropan. Auch hier war von dem isomerisierten Anteil praktisch 100% in die 1,2-Verbindung überführt. Die Nebenreaktionen durch Polymerisation waren etwas stärker als beim 1,3-Dichlorpropan. Mit Versuchsverlusten machten sie 28% aus. Auch dieses Ergebnis wurde in einem zweiten Versuch reproduziert.

Die Anwendung von Nitrobenzol als Verdünnungsmittel hatte den gleichen negativen Effekt wie in vorigen Versuchen. Auch höhere HCl-Drucke bis zu 100 atü zum Zwecke einer Zurückdrängung der verhältnismäßig hohen Nebenreaktionen brachten praktisch das gleiche Ergebnis. Erniedrigung der Temperatur auf 0° hatte keinen Erfolg.

2) Versuche unter Normaldruck.

In der bereits beschriebenen Weise wurde unter starkem Rühren 1,1-Dichlorpropan mit AlCl₃ bei Normaldruck zur Reaktion gebracht, wobei ein kräftiger HCl-Strom durch das Reaktionsgemisch geblasen wurde.

Ansatz: 200 g 1,1-Dichlorpropan

20 g AlCl₃

t = 20°

Dauer 10 Stunden

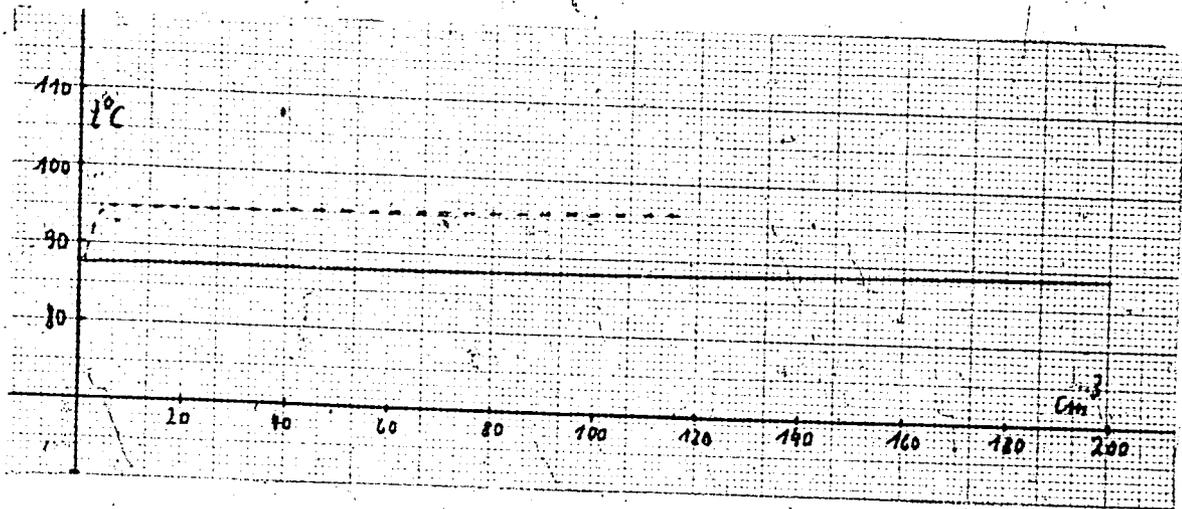


Abbildung 5

Siedebeginn 87,5°

cm ³	t°C						
2	90,0	25	95,0	55	95,0	85	95,6
4	95,0	30	95,0	60	95,0	90	95,6
5	95,0	35	95,0	65	95,0	95	95,8
10	95,0	40	95,0	70	95,0	100	95,8
15	95,0	45	95,0	75	95,0	105	95,8
20	95,0	50	95,0	80	95,6	110	96,0
						115	96,0

Siedetabelle zu Abb. 5

Überraschenderweise gelang auch unter Normaldruck die Um-
lagerung von 1,1-Dichlorpropen in 1,2-Dichlorpropen und zwar zu
100% bez. auf isomerisiertes Anteil. Allerdings waren die Ne-
benreaktionen mit 42% recht stark. Eine Er niedrigung der Tempe-
ratur auf 10° könnte das Ergebnis erheblich verbessern.

Ansatz: 200 cm³ 1,1-Dichlorpropen

20 g AlCl₃

t = 10°

Dauer 10 Stunden.

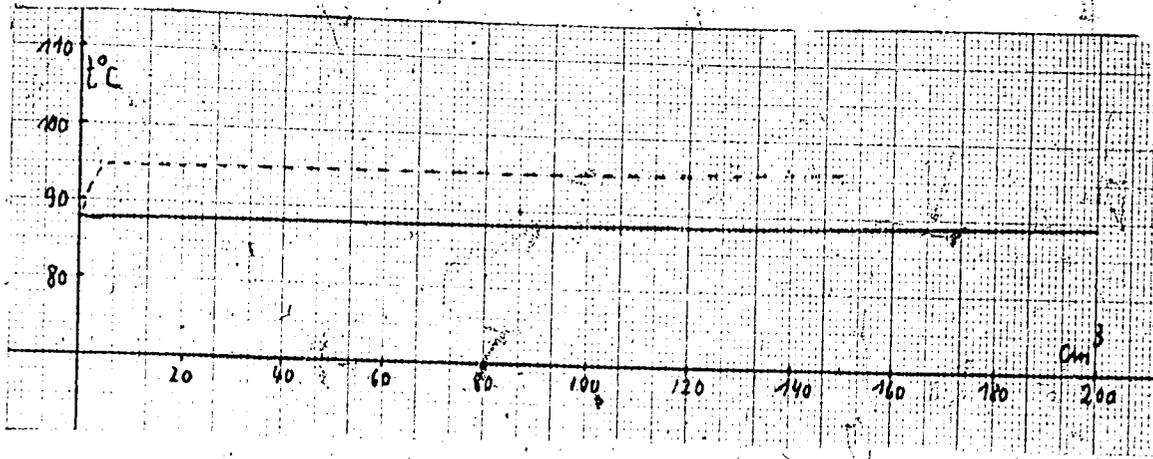


Abbildung 6

Siedebeginn 86,5°

cm ³	t°C						
5	95,0	40	95,2	80	95,5	120	95,8
10	95,0	50	95,5	90	95,5	130	96,0
20	95,0	60	95,5	100	95,8	140	96,0
30	95,2	70	95,5	110	95,8	150	96,0

Siedetabelle zu Abb.6

Hierbei waren 75% in 1,2-Dichlorpropan umgelagert. Der Anteil an Verharzung betrug mit geringen Versuchsverlusten 25%. Eine weitere Erniedrigung der Temperatur führte zu keiner Umlagerung. Das in Abb.6 dargestellte Versuchsergebnis wurde in einem zweiten Versuch reproduziert.

d) 2,2-Dichlorpropan

1) Versuche unter Druck

Ansatz: 100 cm³ 2,2-Dichlorpropan

10 g AlCl₃

t = 20°

HCl-Druck 10 atü; Dauer 20 Stunden

Eine Isomerisation hatte nicht stattgefunden, dagegen waren die Polymerisationen äußerst stark. Nur 25% wurde unverändert zurückerhalten. Eine Erhöhung des HCl-Drucks auf 100 atü unter sonst gleichen Bedingungen drängte die Nebenreaktionen nur ge-

ringfügig zurück; keine Umlagerung. Bei 0° waren nur leichte Verharzungsfestzustellen; aber auch keine Isomerisation.

Unter Normaldruck waren bei sonst gleichen Bedingungen die Nebenreaktionen noch stärker.

Ansatz: 200 cm³ 2,2-Dichlorpropan

20 g AlCl₃

t = 20°

Dauer 10 Stunden.

Hierbei wurden nur noch 20% unverändertes Produkt zurückgewonnen.

Die erzielten Versuchsergebnisse bekräftigen erneut die Vorstellung über die Stabilitätsverhältnisse der Dichlorpropane. Das 1,2-Dichlorpropan scheint auch hiernach die weitaus stabilste Verbindung zu sein und die Stabilität über 1,3-Dichlorpropan und 1,1-Dichlorpropan zum 2,2-Dichlorpropan abzunehmen. 1,3-Dichlorpropan bedarf nur Isomerisation in die stabile 1,2-Verbindung bereits stärkerer Mittel als 1,1-Dichlorpropan, gelang doch seine Umlagerung nur unter Anwendung von Druck, während 1,1-Dichlorpropan auch unter Normalbedingungen in die 1,2-Verbindung isomerisierte. Entsprechend dieser Verhältnisse ist die Tendenz HCl abzuspalten beim 1,1-Dichlorpropan größer als beim 1,3-Dichlorpropan, woraus sich auch die stärkeren Nebenreaktionen bei der Isomerisation der 1,1-Verbindung erklären. Die Instabilität des 2,2-Dichlorpropans schließlich ist so groß, daß es unter den angewandten Bedingungen vorwiegend über eine HCl-Abspaltung polymerisiert. Diese starken Nebenreaktionen wirken wahrscheinlich auf den Isomerisationsmechanismus störend ein, sodaß eine Umlagerung nicht mehr möglich ist.

Diese Vorstellung wurde durch das Ergebnis des folgenden Versuches bekräftigt. Ein Gemisch von 200 cm³ 1,2, 1,3, 1,1, 2,2-Dichlorpropan im Verhältnis 1:1:1:1 wurde im Autoklaven 12 Stunden lang auf 250° erhitzt. Abb. 7 zeigt die Siedeanalyse des eingesetzten Gemisches nach dem Versuch.

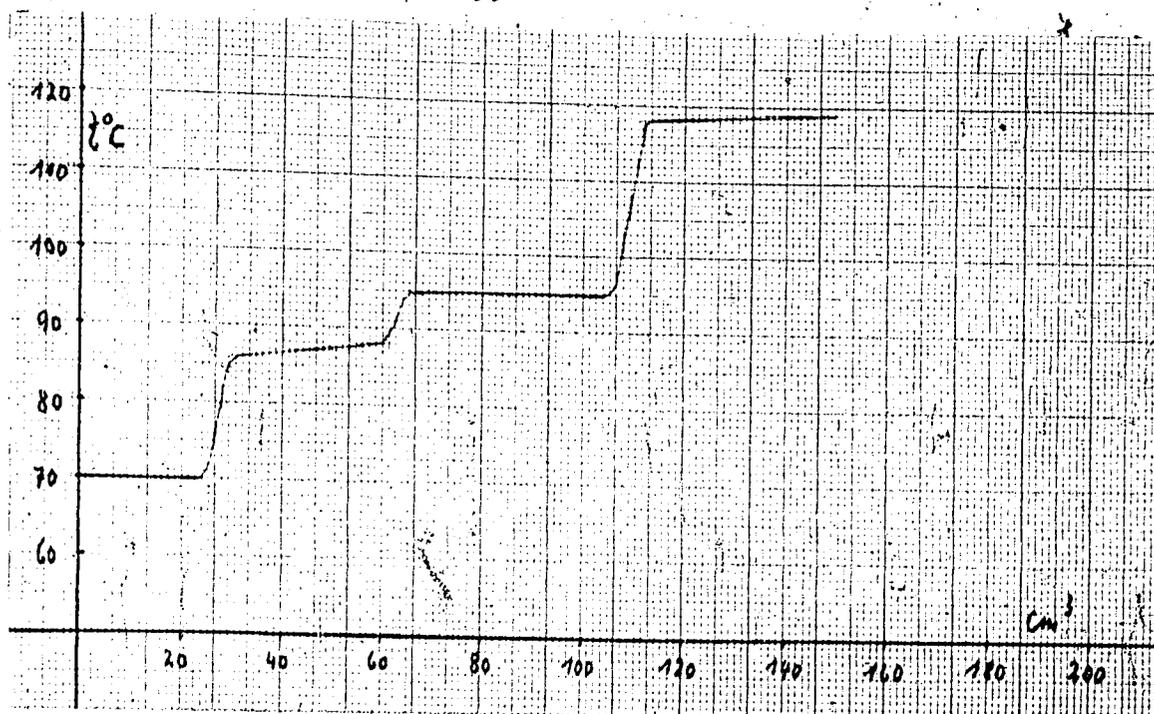


Abbildung 7

Siedebeginn 70,0°

cm ³	t°C	cm ³	t°C	cm ³	t°C	cm ³	t°C
5	70,0	40	87,5	80	95,0	120	118,5
10	70,0	45	87,8	85	95,0	125	118,8
15	70,0	50	87,8	90	95,0	130	118,8
20	70,0	55	87,8	100	95,0	135	118,8
25	72,0	60	88,0	105	95,0	140	119,0
30	86,5	65	95,0	110	118,0	145	119,0
35	86,5	70	95,0	115	118,5	150	119,0

Siedetabelle, zu Abb.7

Zusammensetzung des Dichlorpropangemisches:

Produkt	cm ³	cm ³
	vor d. Versuch	nach d. Versuch
2,2-Dichlorpr.	50	25
1,1-Dichlorpr.	50	37
1,2-Dichlorpr.	50	47
1,3-Dichlorpr.	50	41

Wie aus dieser Siedekurve zu ersehen ist, waren über eine HCl-Abspaltung 25% des Gesamtproduktes verharzt. Daran beteiligt war:

2,2-Dichlorpropan mit 50%
 1,1-Dichlorpropan mit 26%
 1,3-Dichlorpropan mit 13%
 1,2-Dichlorpropan mit 6%

Hieraus ersieht man deutlich die verschiedene Tendenz der einzelnen Komponenten unter HCl-Abspaltung zu polymerisieren. Die Tabelle demonstriert praktisch die Reihenfolge der Stabilität und deckt sich durchaus mit den bisher erzielten Versuchsergebnissen.

Bei den bisher durchgeführten Versuchen kamen ausschließlich reine, eindeutige Dichlorpropane zur Anwendung. Nach Angaben der Literatur, auf die auch bereits im Verlaufe dieser Arbeit hingewiesen wurde, gelingt nun eine Isomerisation besser, wenn man von Gemischen aller theoretisch möglichen Isomeren ausgeht. Ob und inwieweit diese Erscheinung auch im Falle der Propandichloride zutrifft, soll in der folgenden Versuchsserie untersucht werden. Die Herstellung der Gemische erfolgte durch Zusammenschütten der durch fraktionierte Destillation erhaltenen reinen Komponenten.

3) Umlagerungsversuche bei Anwendung von Gemischen.

a) Versuche unter Druck.

Unter den bisher als günstig erwiesenen Reaktionsbedingungen wurde ein Gemisch aus allen vier Propandichloriden einer Isomerisation unterworfen.

Ansatz: 100 cm³ 1,2 : 1,3 : 1,1 : 2,2 = 1 : 1 : 1 : 1

10 g AlCl₃

t. = 20°

HCl-Druck 10 atü; Dauer 20 Stunden.

Die folgende Abbildung 8 zeigt die Siedekurve des nach dem Versuch zurückgewonnenen Produktes.

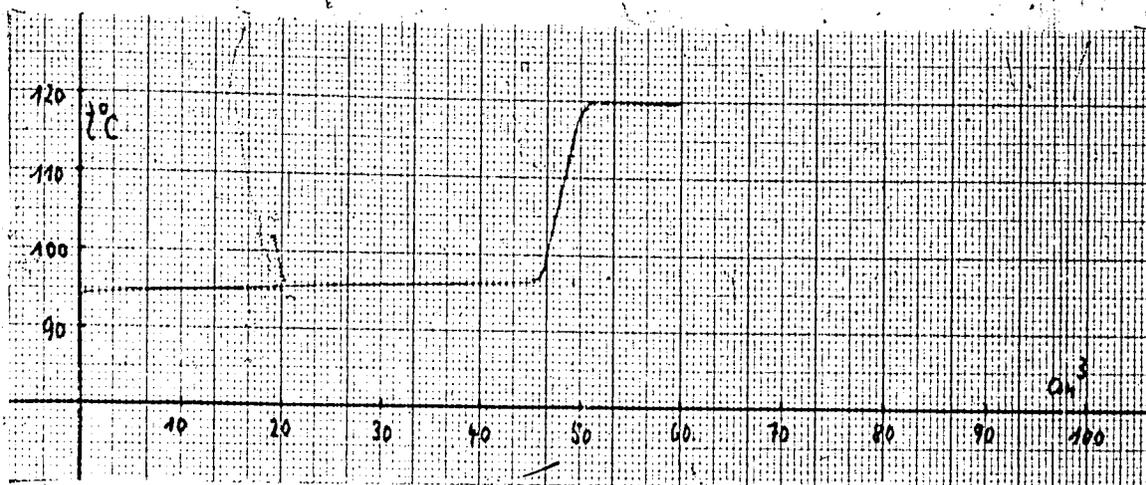


Abbildung 8

Siedebeginn 94,5°

cm ³	t°C	cm ³	t°C	cm ³	t°C	cm ³	t°C
5	94,5	30	95,8	46	96,8	54	120,0
10	94,5	40	96,0	48	105,0	56	120,0
15	94,8	42	96,0	50	120,0	58	120,0
25	95,0	44	96,5	52	120,0	60	120,0

Siedetabelle zu Abb.8

Hervorstehend ist der große Verlust von 40% , der offensichtlich durch Polymerisation des 2,2-Dichlorpropans hervorgerufen wurde. 1,1-Dichlorpropan scheint auch hier restlos in 1,2-Dichlorpropan isomerisiert zu sein, während von 1,3-Dichlorpropan noch 40% der eingesetzten Menge unverändert zurückerhalten wurde.

Dieses Ergebnis deckt sich mit den bisher gemachten Erfahrungen, wonach die Isomerisation ganz zur Seite des 1,2-Dichlorpropans zu neigen scheint und wonach die Umlagerung des 1,1-Dichlorpropans in diese Verbindung wesentlich leichter ist als die des endständigen 1,3-Produktes. Nicht klar zu ersehen ist aus Abb.8, ob 1,3-Dichlorpropan überhaupt an der Umlagerung beteiligt ist, denn die umgesetzten Anteile dieser Verbindung

können ebenso gut durch Nebenreaktionen zu erklären sein. Eindeutig erscheint jedenfalls die Tatsache, daß eine Isomerisation von 1,3-Dichlorpropan in 1,2-Dichlorpropan besser vor sich geht, wenn man reine Komponenten anwendet, während 1,1-Dichlorpropan unter allen Bedingungen das Bestreben hat, möglichst schnell in die stabile 1,2-Form überzugehen.

Inwieweit beim 1,3-Dichlorpropan die Gegenwart der labilen 2,2-Verbindung mit ihrer spontan einsetzenden Polymerisation störend einwirkt, oder ob überhaupt eine Konzentrationsverringering durch Anwendung von Gemischen die Isomerisation dieser Verbindung beeinträchtigt, soll im folgenden Versuch untersucht werden.

Zu diesem Zweck kamen nur die beiden Dichlorpropane zur Anwendung, bei denen unter Druck die Isomerisation vollständig gelungen war.

Ansatz: 200 cm³ 1,1 : 1,3 = 1 : 1

20 g AlCl₃

t = 20°

HCl-Druck 10 atü; Dauer 20 Stunden.

Das Ergebnis dieses Versuches zeigt die in der folgenden Abbildung 9 dargestellte Siedekurve des aufgearbeiteten Produktes.

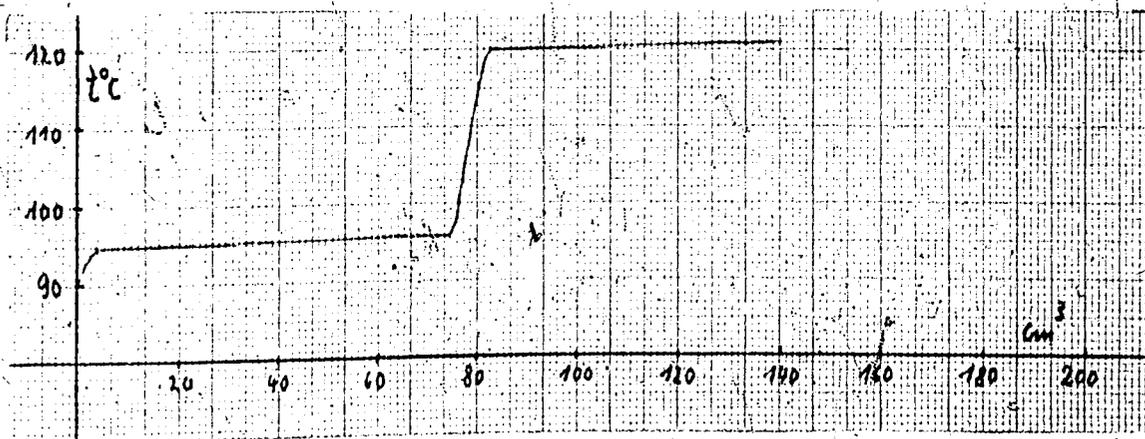


Abbildung 9

Siedebeginn 91,0

cm ³	t ^o C						
5	95,0	60	95,0	95	120,5	120	120,8
10	95,0	70	95,0	100	120,5	125	120,8
20	95,0	75	96,0	105	120,5	130	121,0
40	95,0	80	120,0	110	120,5	135	121,0
50	95,0	90	120,0	115	120,5	140	121,0

Siedetabelle zu Abb.9

140 cm³ wurden zurückerhalten, davon siedeten 78 cm³ bei der Temperatur des 1,2-Dichlorpropans und ca 60 cm³ als 1,3-Dichlorpropan. Verluste durch Verharzung betragen 30%.

Es scheint auch hier die Isomerisation des 1,1-Dichlorpropans vollständig zu sein und zwar, wie aus der Kurve hervorgeht mit Verlusten von etwa 22%, die auf Nebenreaktionen zurückzuführen sind. 1,3-Dichlorpropan hat offensichtlich auch hierbei keine Umlagerung erfahren und ist bis auf verhältnismäßig starke Verluste durch Polymerisationen von etwa 40% unverändert zurückerhalten worden.

Die bei der Besprechung des vorigen Versuches geäußerte Annahme, daß 1,3-Dichlorpropan aus Gemischen von Propandichloriden keine Umlagerung erfährt, ist durch das Ergebnis dieses Versuches bekräftigt worden.

Inwieweit das Bestreben zur Isomerisation bei Anwendung von Gemischen zurückgedrängt wird, zeigt erneut der nächste Versuch, bei dem alle drei Dichlorpropane außer der stabilen 1,2-Verbindung im Verhältnis 1 : 1 : 1 zur Anwendung kamen.

Ansatz: 150 cm³ 2,2 : 1,1 : 1,3 = 1 : 1 : 1
 15 g AlCl₃
 t = 20^o

HCl-Druck 10 atü; Dauer 20 Stunden.

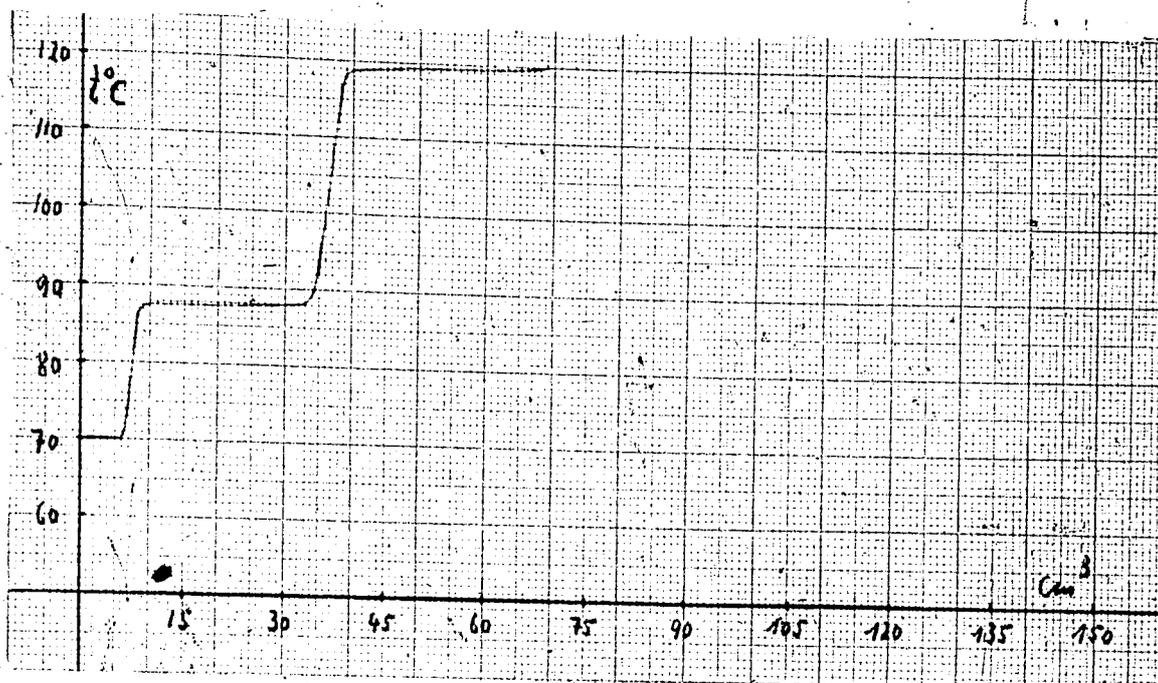


Abbildung 10

Siedebeginn 70,0°							
cm ³	t°C	cm ³	t°C	cm ³	t°C	cm ³	t°C
3	70,0	21	88,0	39	119,0	57	119,5
6	70,0	24	88,0	42	119,0	60	119,5
9	87,5	27	88,0	45	119,0	63	119,8
12	87,5	30	88,0	48	119,5	66	119,8
15	88,0	33	88,0	51	119,5	69	119,8
18	88,0	36	94,0	54	119,5		

Siedetabelle zu Abb. 10

Wie aus der Siedekurve in Abb. 10 zu ersehen ist, wurde von dem eingesetzten Produkt unverändert zurückerhalten:

- 15% 2,2-Dichlorpropan
- 50% 1,1-Dichlorpropan
- 35% 1,3-Dichlorpropan.

Eine Isomerisation hat anscheinend nicht stattgefunden. Anteile an 1,2-Dichlorpropan waren nicht festzustellen. Die Verluste durch Nebenreaktionen waren sehr hoch und betragen auf die Gesamtmenge bezogen über 50%.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß bei diesem Versuchsansatz auch das 1,1-Dichlorpropan keine Umlagerung erfahren hat.

Nach den erzielten Ergebnissen scheint die Gegenwart des instabilen 2,2-Dichlorpropan eine der Hauptursachen für eine Störung des Isomerisationsmechanismus zu sein. Je stärker diese Verbindung an der Reaktion beteiligt ist, um so größer sind die durch Nebenreaktionen entstehenden Versuchsverluste, und um so geringer ist die Isomerisation. Anscheinend wird durch Bildung stabiler Doppelverbindungen der Katalysator blockiert und somit unwirksam gemacht.

Die beim ersten Versuch beteiligte Menge (s. Abb. 8) von 25% 2,2-Dichlorpropan lief noch die Isomerisation des 1,1-Dichlorpropan zu, während ein Anteil von 33% (s. Abb. 10) die Umlagerung dieser Verbindung bereits unmöglich machte.

Aus der Kurve (Abb. 10) ist wiederum deutlich die stärkere Tendenz zur HCl-Abspaltung bei den Produkten mit zweifach chloriertem C-Atom zu ersehen.

b) Versuche bei Normaldruck.

Die Möglichkeit einer Isomerisation bei Anwendung von Gemischen wurde nunmehr auch bei Normaldruck untersucht.

Das störende 2,2-Dichlorpropan wurde endgültig den Operationen ferngehalten.

Bei einigen Zwischenversuchen hatte sich gezeigt, daß man die Reaktionstemperatur ohne Gefahr einer zunehmenden Polymerisation bis auf 50° steigern kann, wenn man den Ansatz bei -10° vornimmt und das Reaktionsgemisch bei dieser Temperatur einige Zeit rührt, bis das $AlCl_3$ in Lösung gegangen ist. Vor allem 1,2-Dichlorpropan, sowie das ebenfalls verhältnismäßig stabile 1,3-Dichlorpropan erleiden hierbei keine wesentliche Verharzung.

Unter Anwendung dieser Methode wurden die folgenden Versuche bei höheren Temperaturen durchgeführt.

Ansatz: 200 cm³ 1,1 : 1,2 : 1,3 = 1 : 1 : 1

20 g $AlCl_3$

t. = 50°

Dauer 20 Stunden.

Das Ergebnis, welches aus der Siedekurve in Abb. 11 zu er-

sehen ist, deckt sich praktisch mit den unter Druck gemachten Erfahrungen (s. Abb. 9).

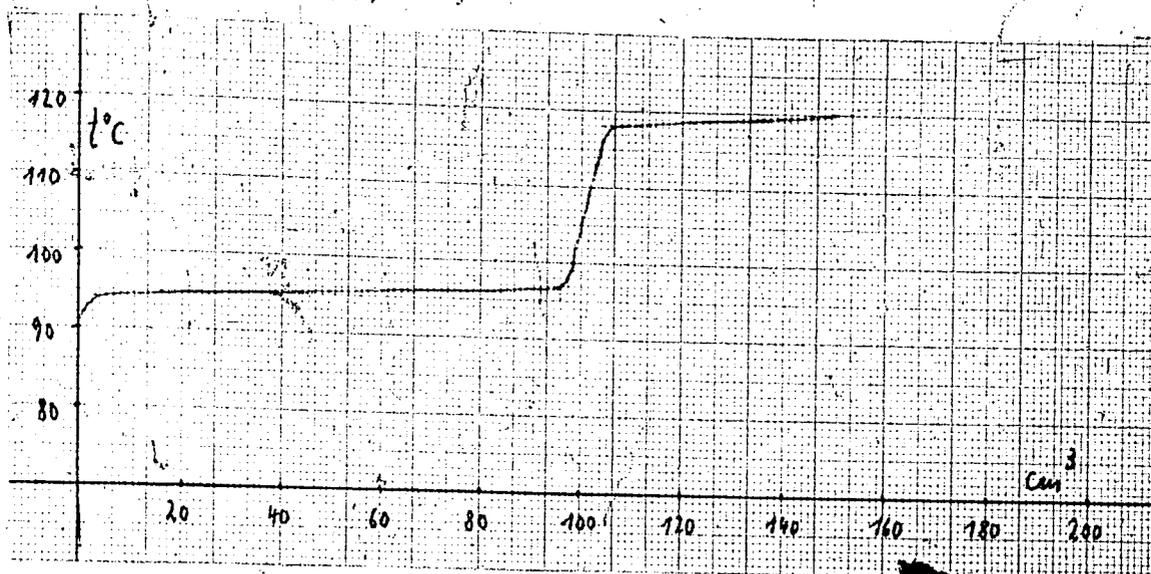


Abbildung 11

Siedebeginn $90,0^{\circ}$

cm^3	$t^{\circ}\text{C}$	cm^3	$t^{\circ}\text{C}$	cm^3	$t^{\circ}\text{C}$	cm^3	$t^{\circ}\text{C}$
2	93,5	30	95,5	90	96,5	106	118,0
4	94,5	40	95,8	95	96,5	110	118,5
6	95,0	50	95,8	98	96,8	120	118,8
8	95,5	60	95,8	100	99,0	130	119,0
10	95,5	70	96,0	102	108,0	140	119,8
20	95,5	80	96,0	104	112,0	150	120,0

Siedetabelle zu Abb. 11

1,1-Dichlorpropan war restlos in 1,2-Dichlorpropan isomerisiert, während 1,3-Dichlorpropan anscheinend keine Umlagerung erfahren hat. Unter Berücksichtigung der verhältnismäßig hohen Reaktionstemperatur waren die Gesamtverluste mit 25% gering.

Dies aus diesem Versuchsergebnis nicht eindeutig zu erkennen ist, ob 1,3-Dichlorpropan nicht doch mit geringen Anteilen an der Isomerisation beteiligt war, wurde ein Gemisch von 1,2 und 1,3-Dichlorpropan untersucht. Die Temperatur wurde auf 70° gesteigert.

Ansatz: 200 cm³ 1,2 : 1,3 = 1 : 1
 20 g AlCl₃
 t = 70°
 Dauer 20 Stunden.

Tatsächlich scheint unter diesen Reaktionsbedingungen auch 1,3-Dichlorpropan mit geringen Anteilen in 1,2-Dichlorpropan isomerisiert zu sein, (s. Abb. 12).

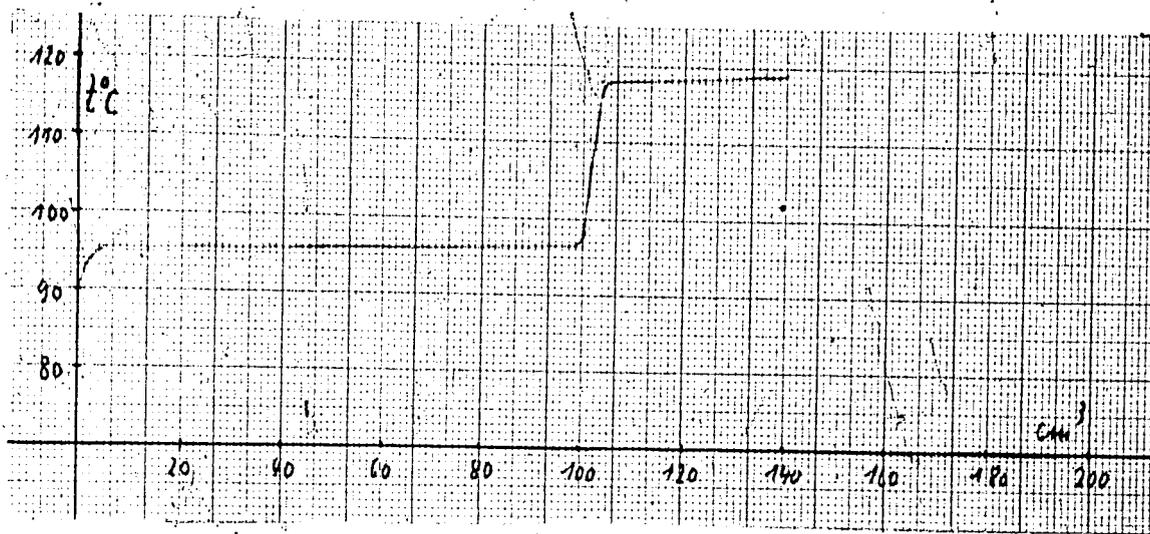


Abbildung 12

Siedebeginn 90,0°

cm ³	t°C	cm ³	t°C	cm ³	t°C	cm ³	t°C
2	95,0	30	95,5	90	96,5	108	118,0
4	94,5	40	95,8	100	96,5	110	118,5
6	95,0	50	95,8	102	116,0	120	118,5
10	95,0	70	96,0	104	118,0	130	118,8
20	95,5	80	96,0	106	118,0	140	119,0

Siedetabelle zu Abb. 12

Unter Berücksichtigung der Gesamtverluste von 50% ist es unwahrscheinlich, daß die zurückgewonnenen 100 cm³ 1,2-Dichlorpropan ausschließlich aus der eingesetzten Menge resultieren kann. - Eindeutig ist allerdings dieses Ergebnis nicht, denn ein Versuch mit reinem 1,3-Dichlorpropan unter den gleichen Reaktionsbedingungen, d.h. also bei 70° brachte keine Umlagerung, sondern nur starke Nebenreaktionen von über 50%.

Eine weitere Steigerung der Reaktionstemperatur bis auf 100° hatte eine sehr starke Verharzung zur Folge.

Entgegen den Erfahrungen aus der Literatur gelingt die Isomerisation der Dichlorpropane mit $AlCl_3$ als Katalysator bei Anwendung von Gemischen schlechter als von der Seite der reinen Komponenten, wie diese Ergebnisse eindeutig zeigen. Es hat den Anschein, daß der Isomerisationsmechanismus durch starke Nebenreaktionen, die insbesondere in Gegenwart der Produkte mit 2 fach chloriertem C-Atom auftreten, gestört wird. Die Art dieser Nebenreaktionen läßt sich wohl kaum eindeutig definieren, ist doch $AlCl_3$ in seiner Wirkung als Katalysator bereits das Thema zahlreicher Diskussionen gewesen. Jedenfalls treten neben der Bildung komplizierter Doppelverbindungen eine Kette von Polymerisationen, Kondensationen und Spaltreaktionen auf, die in ihrem Zusammenwirken den Isomerisationsvorgang durchaus störend beeinflussen können, indem sie den Katalysator durch Blockierung unwirksam machen.

Eine Gleichgewichtseinstellung im Sinne der Stabilitätsverhältnisse läßt sich daher unter den angewandten Bedingungen wohl kaum erreichen. Auch nach den Ergebnissen der letzten Versuche würde ein solches Gleichgewicht ganz auf der Seite des 1,2-Dichlorpropanes liegen. In diesem Zusammenhang gesehen, decken sich diese Ergebnisse mit denen der mit den reinen Produkten durchgeführten Versuche.

Da 1,2-Dichlorpropan die Anwendung höherer Reaktionstemperaturen gestattete, zumal sich die bereits beschriebene Methode des Versuchsansatzes (s. S. 47) als günstig erwiesen hatte, wurde noch einmal versucht, auch von dieser Verbindung aus eine Isomerisation vorzunehmen.

Ansatz: 100 cm³ 1,2-Dichlorpropan.

10 g $AlCl_3$

t = -70°

Dauer 20 Stunden.

Nach Beendigung des Versuches wurde das Reaktionsgemisch mit Eis abgeschreckt und unmittelbar in der üblichen Weise aufge-

arbeitet. Die folgende Siedekurve (Abb. 13) zeigt das Ergebnis.

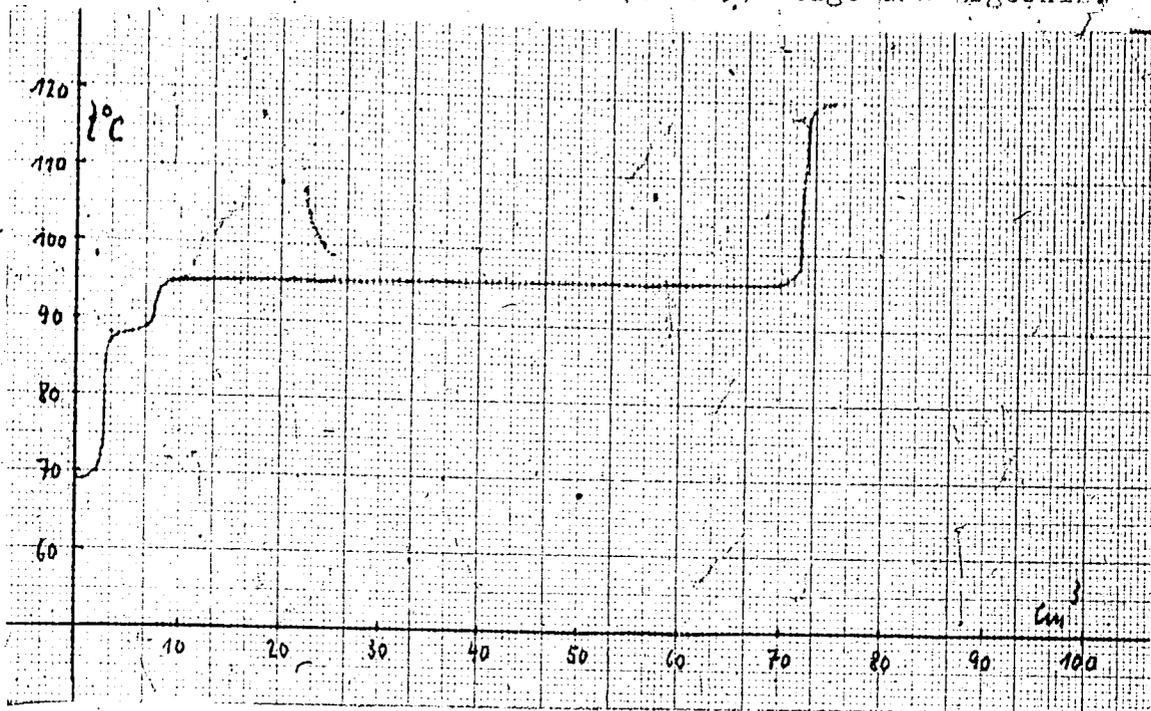


Abbildung 13

Siedebeginn 69,5°

cm ³	t°C						
1	69,5	7	89,0	30	95,6	70	95,8
2	70,0	8	94,0	40	95,6	71	96,0
3	78,0	9	95,0	50	95,6	72	99,0
4	88,0	10	95,2	60	95,6	73	118,5
5	88,0	20	95,2	65	95,8	74	120,0
6	88,0			68	95,8	75	120,0

Siedetabelle zu Abb. 13

Hiernach scheint sich ein Gleichgewicht eingestellt zu haben, welches allerdings vorwiegend auf der Seite des 1,2-Dichlorpropans liegt und sich etwa wie folgt zusammensetzt:

- 87% 1,2-Dichlorpropan
- 5% 1,1-Dichlorpropan
- 2% 1,3-Dichlorpropan
- 2% 2,2-Dichlorpropan
- 4% Zwischenfraktionen.

Unter Berücksichtigung der hohen Reaktionstemperatur waren

die Gesamtverluste mit 25% verhältnismäßig gering.

Versuche mit 1,3-, 1,1- und 2,2-Dichlorpropan unter den gleichen Temperaturverhältnissen führten sämtlich zu starken Nebenreaktionen bis zu 90%.

Eine weitere Steigerung der Temperatur auf 100° beim 1,2-Dichlorpropan ließ das Produkt vorwiegend polymerisieren. Isomerisation fand hierbei nicht statt.

Die Ergebnisse dieser Versuche bestätigen erneut, daß die Anwendung höherer Temperaturen sich bei der Isomerisation der Dichlorpropane mit $AlCl_3$ ungünstig auswirken. Alle Komponenten, bis auf 1,2-Dichlorpropan erleiden bei Temperaturen über 50° weitgehende Spalt- und Polymerisationsreaktionen. Nur diese eine weitaus stabilste Verbindung isomerisiert anscheinend bei 70° unter Bildung eines Gleichgewichts, welches jedoch vorwiegend auf der Seite des 1,2-Dichlorpropans liegt. Isomerisationsversuche mit $AlCl_3$ als Katalysator an Gemischen bei Temperaturen über 50° sind daher ebenfalls unzweckmäßig.

4) Versuche mit $AlBr_3$ als Isomerisationskatalysator.

Auf Grund der Erfahrungen in der Literatur hat sich unter den Friedel Crafts'schen Katalysatoren $AlBr_3$ für intramolekulare Umlagerungen als wirksam erwiesen. Eigene Versuche zeigten allerdings, daß die Dichlorpropane mit $AlBr_3$ weitaus heftiger unter Spalt- und Polymerisationserscheinungen reagieren, als mit $AlCl_3$. Erst bei -10° waren diese Reaktionen weitgehend zurückgedrängt. 2,2-Dichlorpropan erfuhr selbst bei dieser Temperatur nach einiger Zeit noch eine völlige Verharzung. Nach diesen Ergebnissen konnten Isomerisationsversuche naturgemäß nur bei tieferen Temperaturen durchgeführt werden. alle Versuche zur Umlagerung der Dichlorpropane mit $AlBr_3$ hatten jedoch keinen Erfolg. Der Übersicht halber sind die wesentlichen Versuche, die in der gleichen Weise wie vorher beschrieben durchgeführt wurden, tabellarisch zusammengestellt.

Die Anwendung von $AlBr_3$ als Isomerisationskatalysator für

Vers. Nr.	Ansatz	Druck atü	t °C	Dauer Std	Ergebnis	Verluste %
1	100 cm ³ 1,2-Dichlorpropan 10 g AlBr ₃	10	0	20	keine Uml.	41
2	100 cm ³ 1,2-Dichlorpropan 2 g AlBr ₃	10	0	20	keine Uml.	12
3	100 cm ³ 1,2-Dichlorpropan 10 g AlBr ₃	10	20	20	keine Uml.	60
4	100 cm ³ 1,1-Dichlorpropan 10 g AlBr ₃	10	0	20	keine Uml.	55
5	100 cm ³ 1,1-Dichlorpropan 10 g AlBr ₃	-	0	10	keine Uml.	40
6	100 cm ³ 1,1-Dichlorpropan 10 g AlBr ₃	10	20	20	keine Uml.	75
7	100 cm ³ 1,1-Dichlorpropan 10 g AlBr ₃	-	10	15	keine Uml.	62
8	100 cm ³ 1,1-Dichlorpropan 10 g AlBr ₃	-	-10	15	keine Uml.	12
9	100 cm ³ 1,3-Dichlorpropan 10 g AlBr ₃	10	0	20	keine Uml.	45
10	200 cm ³ 1,3-Dichlorpropan 20 g AlBr ₃	10	20	20	keine Uml.	58
11	200 cm ³ 1,3-Dichlorpropan 3 g AlBr ₃	-	-10	24	keine Uml.	25
12	100 cm ³ 2,2-Dichlorpropan 10 g AlBr ₃	10	0	20	keine Uml.	90

Dichlorpropane neigt überwiegend zu Spalt- und Polymerisationsreaktionen, wie aus den hohen Verlusten in der Tabelle zu ersehen ist. Auch die Anwendung von Gemischen führt zu keiner Umlagerung. Diese Versuche sind in der aufgeführten Tabelle nicht berücksichtigt.

Die verschiedene Tendenz der einzelnen Komponenten zu polymerisieren geht auch aus dieser Versuchsreihe klar hervor.

5) Versuche in der Gasphase.

In Anlehnung an die im Verlaufe dieser Arbeit besprochenen Isomerisationsversuche, die bisher eine weitgehende Klärung über die Verhältnisse der Stellungsisomeren Propandichloride bei Anwendung von $AlCl_3$ als Isomerisationskatalysator gebracht haben und die sich ausschließlich in der flüssigen Phase abgespielt haben, wobei im wesentlichen mit der Temperatur, dem Druck und der Katalysatormenge variiert werden war, sollen nunmehr auch Versuche in der Gasphase durchgeführt werden. Sie haben den Zweck, einmal bei höheren Temperaturen arbeiten zu können, zum anderen soll die Art des Katalysators variiert werden, in der Annahme, daß die Verhältnisse der jeweiligen Stellungsisomeren von der Art des Katalysators abhängig sind. Außerdem bietet die Dampfphase die Möglichkeit einer engeren Berührung mit dem Katalysator, sowie die Gelegenheit der Anwendung typischer Oberflächenkatalysatoren.

Als Reaktionsrohr diente ein Jenaer Glasrohr, welches in einem Al-Blockofen erhitzt wurde. Das Produkt wurde in einem getrockneten Stickstoffstrom verdampft und in Verdünnung mit diesem über den Katalysator geleitet. Die Verdampfungstemperatur wurde so gewählt, daß 100 cm^3 Produkt in 10 Versuchsstunden mit 50 Ltr Stickstoff in der Stunde über den Katalysator geführt werden konnte. Der dazu notwendige Dampfdruck wurde bei einer Temperatur erreicht, die etwa 10° unter dem jeweiligen Siedepunkt des angewandten Produktes lag. Nach Verlassen des Reaktionsrohres wurde das Produkt im Rückfluskkühler ausgekühlt und in einer Vorlage aufgefangen. Die Apparatur war so konstruiert, daß aus dieser Vorlage unmittelbar über eine Widmerkolonne mit total

kondensierendem Aufsatz fraktioniert werden konnte. Diese Methode sollte unnötige Versuchsverluste vermeiden.

Versuchsergebnisse.

Bei der Anwendung von Bimstein als Katalysator konnte bei 200°, 250° und 300° bei sämtlichen Dichlorpropanen keine Isomerisation erzielt werden. 300° bewirkte eine stärkere HCl-Abspaltung und Polymerisation, die über 1,2, 1,3, 1,1 und 2,2-Dichlorpropan im zunehmendem Maße in Erscheinung trat.

Wasserfreies ZnCl₂, welches auf Bimstein aufgetragen war, katalysierte die Isomerisation von 1,1 und 1,3-Dichlorpropan bei einer Temperatur von 200° in geringen Anteilen zu 1,2-Dichlorpropan.

Die folgenden beiden Siedekurven (Abb. 14 u. 15) zeigen die Analyse der Produkte nach dem Versuch.

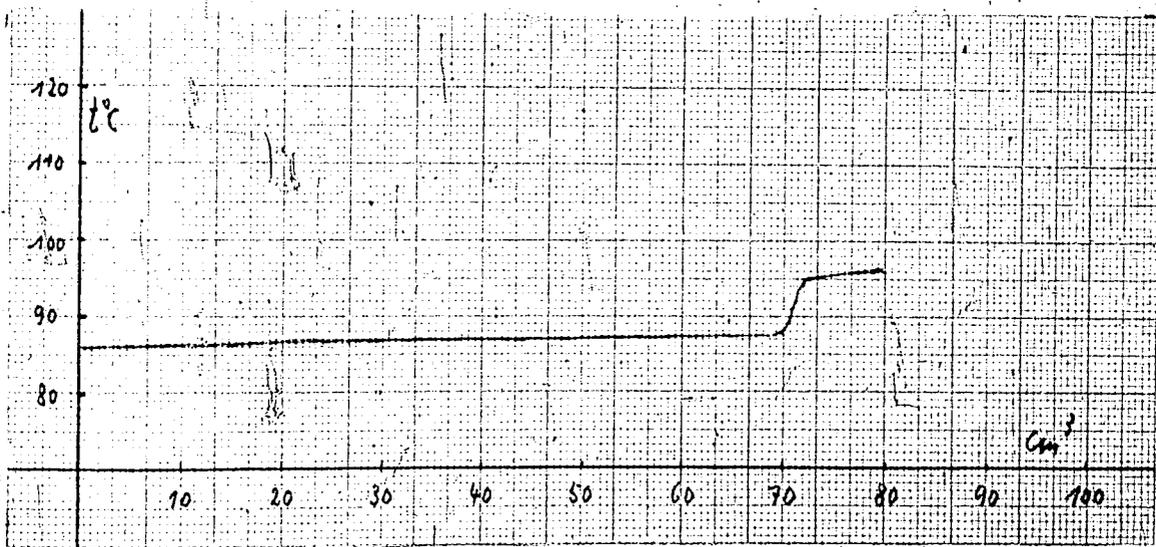


Abbildung 14 Isomerisation von 1,1-Dichlorpropan mit ZnCl₂.

Siedebeginn 36,0°							
cm ³	t°C	cm ³	t°C	cm ³	t°C	cm ³	t°C
5	36,0	35	36,5	60	37,5	74	95,2
10	36,0	40	36,8	65	37,5	76	95,5
20	36,2	45	36,8	68	37,5	78	95,8
25	36,2	50	37,0	70	37,5	79	95,8
30	36,2	55	37,0	72	95,0	80	96,0

Siedetabelle zu Abb. 14

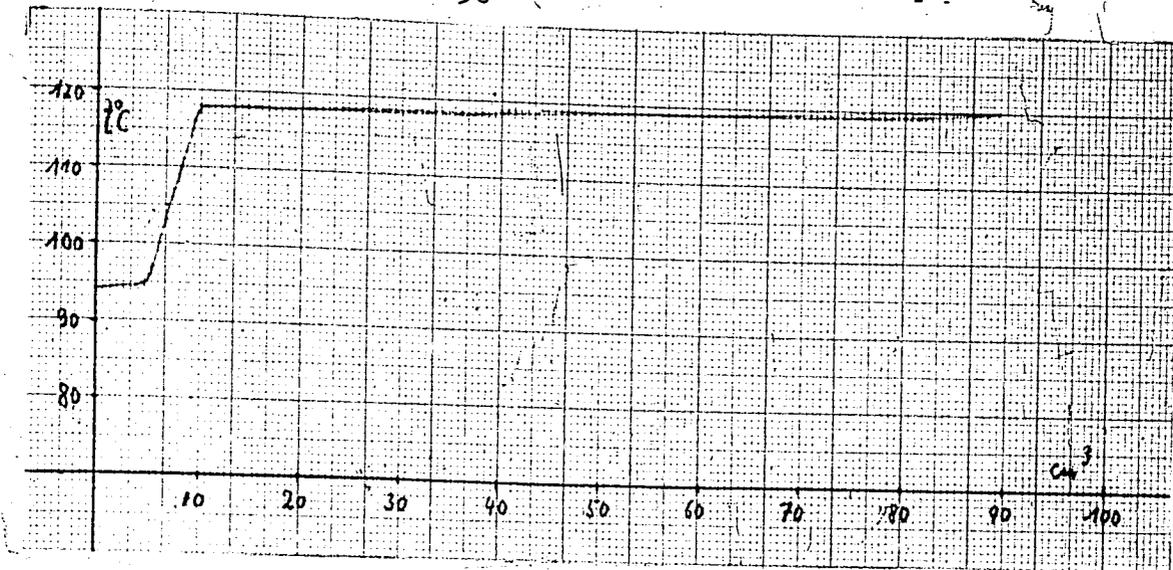


Abbildung 15 Isomerisation von 1,3-Dichlorpropan mit $ZnCl_2$

Siedebeginn $94,0^\circ$

cm^3	$t^\circ C$						
2	94,2	8	110,0	40	113,8	70	119,5
4	94,5	10	113,0	50	119,0	80	120,0
6	105,0	20	113,5	60	119,0	90	120,0

Siedetabelle zu Abb. 15

Die eingesetzte Versuchsmenge betrug jeweils 100 cm^3 .

Vom 1,1-Dichlorpropan wurden 80% zurückgewonnen, davon waren 10% in 1,2-Dichlorpropan isomerisiert.

Beim 1,3-Dichlorpropan waren die Verluste durch HCl-Abspaltung und Polymerisationen mit 3% wesentlich geringer. Die Isomerisation in 1,2-Dichlorpropan hatte dagegen nur mit 5% stattgefunden.

Eine Erhöhung der Temperatur bis auf 300° bewirkte stärkere Spalt- und Polymerisationsreaktionen bei beiden Produkten. Die Isomerisation wurde nicht begünstigt.

1,2-Dichlorpropan erfuhr mit wasserfreiem $ZnCl_2$ auf Bimstein keine Umlagerung.

2,2-Dichlorpropan neigte erneut vorwiegend zur Polymerisation. Isomerisation fand nicht statt.

Eine $AlCl_3$ -Doppelverbindung mit Dichlorpropanen auf Bimstein förderte bei allen Komponenten bei Temperaturen über 100° eine zunehmende HCl-Abspaltung, dagegen keine Isomerisation.

Die Verringerung der Verweilzeit durch Änderung der Strömungsgeschwindigkeit hatte bei diesen Katalysatoren keine Verbesserung der Ergebnisse zur Folge.

Versuche mit HCl als Trägengas, welches sich als Reaktionsbeschleuniger günstig erwies, sowie mit anderen Oberflächenkatalysatoren konnten aus äußeren Gründen nicht mehr ausgeführt werden.

Z u s a m m e n f a s s u n g .

Zusammenfassend können folgende Ergebnisse festgestellt werden.

1) Die thermische Chlorierung von Propan unter besonderer Berücksichtigung einer maximalen Dichlorpropanbildung wird so durchgeführt, daß in einer Dreistufenreaktion die Gesamtchlormenge auf das für eine Dichlorierung theoretische Verhältnis gebracht werden kann, ohne daß oxydative Nebenreaktionen (Entflammung und C-Abscheidung) auftritt. Die in der ersten und zweiten Stufe entstehenden Reaktionsprodukte werden nach Zuführung einer weiteren Chlormenge in den Reaktionsraum zurückgeführt, wo sie erneut chloriert werden, während die entstehenden Dichlorpropane nach ihrer Kondensation im Rückfluskkühler in hintérgeschaltete Vorlagen abtropfen. Auf diese Weise ist es möglich, bei 300° einen 100%igen Propanumsatz zu erzielen. Die Ausbeute an Dichloriden beträgt 60%. Die gebildeten Monochlorpropane befinden sich ausschließlich in gelöster Form bei den Dichloriden vor.

2) $AlCl_3$ katalysiert bei Temperaturen zwischen 10 und 50° die Isomerisation der Dichlorpropane unter Druck und Normaldruck vorliegend in 1,2-Dichlorpropan, wobei sich HCl als Reaktionsbeschleuniger als überaus günstig erweist. Außerdem werden durch zunehmende HCl-Konzentrationen Spalt- und Polymerisations-

reaktionen zurückgedrängt.

- a) 1,3-Dichlorpropan isomerisiert bei 20° und 10 atü HCl-Druck vollständig in 1,2-Dichlorpropan bei Nebenreaktionsverlusten von 20%. Seine Umlagerung bei Normaldruck gelingt nur teilweise bei einer Temperatur von 70° in Gegenwart von 1,2-Dichlorpropan.
- b) 1,1-Dichlorpropan isomerisiert unter Druck und bei Normaldruck vollständig in 1,2-Dichlorpropan bei Temperaturen von $10-20^{\circ}$. Seine Verluste durch Nebenreaktionen liegen zwischen 25 u. 28%.
- c) 1,2-Dichlorpropan isomerisiert anscheinend nur bei 70° in äußerst geringen Anteilen unter Bildung eines Gleichgewichts, welches jedoch vorwiegend auf der Seite des 1,2-Dichlorpropan liegt.
- d) 2,2-Dichlorpropan erfährt mit $AlCl_3$ unter keinen Bedingungen eine Isomerisation. Diese Verbindung neigt äußerst heftig über Abspaltung von HCl- zu Spalt- und Polymerisationsreaktionen, die andererseits auch die Isomerisation seiner Isomeren ungünstig beeinflusst.
- e) Bei Anwendung von Dichloridgemischen gelingt die Isomerisation mit $AlCl_3$ schlechter, insbesondere in Gegenwart der Produkte mit zweifach chloriertem C-Atom, die leichter zu Polymerisationen neigen.
- f) $AlBr_3$ bewirkt als Katalysator keine Isomerisation der Propan-dichloride, sondern vorwiegend starke Spalt- und Polymerisationsreaktionen, die beim 2,2-Dichlorpropan zur völligen Verharzung führen.
- 4) Wasserfreies $ZnCl_2$ auf Bimstein katalysiert in der Dampfphase bei 200° die Isomerisation von 1,1 und 1,3-Dichlorpropan zu 10 bzw. 5% zu 1,2-Dichlorpropan.