

Darstellung von sec.-Butylchlorid aus sec.-Butylalkohol und Chlorwasserstoff.

Nach einem Referat im Zentralblatt (C.1930 I. 1759) soll die Herstellung aus Butylalkohol und Salzsäure den anderen Methoden überlegen sein. Die Anlagerung von HCl an Butylen wurde allerdings nicht zum Vergleich herangezogen. Norris und Green geben folgende Methode zur Darstellung des Chlorids an:

"Durch konz. wässrige HCl wird sec.-Butylalkohol nicht in das Chlorid übergeführt. Destilliert man dagegen den Alkohol mit einem grossen Überschuss des konstant siedenden Gemisches HCl und Wasser so erhält man das Chlorid in einer Ausbeute von 50 %, die auf 72 % gesteigert werden kann, wenn man den aus dem wässrigen Teil des Destillats durch KOH abgeschiedenen Alkohol in den Destillationskolben zurückführt." (C. 1908 I. 369).

Für die eigenen Versuche zur Herstellung von sec.-Butylchlorid wurde zunächst untersucht, welche Azeotropen bei den drei Komponenten sec.-Butylchlorid, sec.-Butylalkohol, Salzsäure bestehen. Die Untersuchung ergab, dass es kein azeotropes Gemisch Chlorid Alkohol gibt. Dagegen bildet das Chlorid mit der Salzsäure ein bei etwa 58° siedendes Azeotropes, dessen Wasseranteil aber sehr gering ist.

Weiterhin wurde noch festgestellt, dass die Chloridbildung am besten mit einem Gemisch von 1 Volumenanteil Alkohol und 2,5 Volumanteilen Wasser verläuft. (Wasserfreier Alkohol reagiert nicht mit HCl Gas).

Der Zusatz von Zinkchlorid (20 g für 300 ccm Gemisch) beschleunigt die Reaktion um etwa 40 %.

Nach den durchgeführten Versuchen erweist sich folgende Arbeitsweise als am günstigsten:

1. Volum Alkohol wird mit 2,5 Volumina Wasser unter Zufügung der erforderlichen Mengen Zinkchlorid, in eine Destillationsblase gegeben. Unter Einleitung von gasförmiger HCl wird das Gemisch langsam erhitzt und an einer Kolonne unter Rückfluss am Sieden erhalten. Die Temperatur am Kopf der Kolonne stellt sich auf 86° ein. Diese Temperatur entspricht dem Siedepunkt des azeotropen Gemisches Sec.-Butylalkohol-Wasser. Nach einiger Zeit fällt die Temperatur auf etwa 60° . Von nun an wird langsam das destillierende Chlorid abgezogen. Sobald das gesamte Chlorid abdestilliert ist, steigt die Temperatur plötzlich auf etwa 110° , dem Siedepunkt wässriger HCl. Bei dieser Methode erhält man etwa 70 % der theoretischen Ausbeute.

Der Kolbenrückstand enthält keinen Alkohol mehr. Die fehlenden 30 % setzen sich aus folgenden Anteilen zusammen.

1. Verlust an gebildetem Chlorid, das durch die entweichenden Salzsäurenebel mitgerissen wird.

2. Zersetzung des Alkohols durch die Salzsäure zu Butylen. Dieser Verlustanteil beträgt etwa 10 %.

Der erstere Verlust lässt sich durch die Anwendung einer besonders guten Kühlung in einer technischen Apparatur vermeiden. Die teilweise Zersetzung des Alkohols allerdings muss als Verlust notwendigerweise in Kauf genommen werden.

Sobald alles Chlorid abdestilliert ist, wechselt man die Vorlage und destilliert soviel Salzsäure ab, wie es dem Volumen des durch die Reaktion gebildeten Wassers entspricht. Darauf setzt man die gleiche Alkoholmenge wie zu Beginn der Destillation

wieder zu und beginnt von neuem. Auf diese Art erreicht man es, dass man mit einer einmaligen Menge an Katalysator lange Zeit auskommen kann.

Das abdestillierte Chlorid wird in einem Scheider von geringen Wassermengen abgeschieden, mit verdünnter Sodalösung einmal gewaschen und erweist sich dann als reines sec.-Butylchlorid. Etwa 90 % des so gewonnenen Chlorids gingen innerhalb von einem Grad bei der nachfolgenden Destillation über.

Sec.-Butylchlorid hat einen Siedepunkt von $67,5^{\circ}$ bei 760 mm und eine Dichte von 0,8707 bei 20° .

Es ist ein gutes Lösungsmittel für Wachse und Fette und könnte wegen seines niedrigen Siedepunktes wahrscheinlich für gewisse Zwecke geschätzt sein. Die Verwendung von Amylchlorid für den gleichen Zweck ist bekannt. Allerdings liegt dessen Siedepunkt etwas höher.

gez. Dr. Campen.