

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943

(R.G.B.L. II S. 150)

AUSGEGEBEN AM
2. NOVEMBER 1943

DEUTSCHES REICH



REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 740677

KLASSE 12^o GRUPPE 2^o1

I 67560 IV d/12 0

1036

✱ Dr. Paul Herold und Dr. Friedrich Asinger in Leuna, Kr. Merseburg, ✱
sind als Erfinder genannt worden

I. G. Farbenindustrie AG. in Frankfurt, Main

Verfahren zur Herstellung von höhermolekularen aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffen

Patentiert im Deutschen Reich vom 1. August 1940 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 9. September 1943

Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll

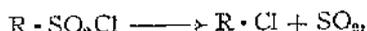
Bei der Herstellung von aliphatischen
Chlorkohlenwasserstoffen durch unmittelbare
Chlorierung gesättigter aliphatischer Kohlen-
wasserstoffe besteht die Gefahr, daß nicht
5 nur die gewünschten einheitlichen Chlor-
kohlenwasserstoffe entstehen, sondern daß
man Gemische aus einfach, zweifach und
höher chlorierten Kohlenwasserstoffen neben
unverändertem Ausgangsstoff erhält. Solche
10 Gemische lassen sich nur sehr umständlich
in ihre einzelnen Bestandteile zerlegen. Man
kann zwar beispielsweise bei der Herstellung
von aliphatischen Monochlorkohlenwasser-
stoffen die Bildung der Di- und Polychlor-
15 kohlenwasserstoffe dadurch weitgehend unter-
drücken, daß man das Chlor auf einen er-

heblichen Überschuß des Kohlenwasserstoffs
einwirken läßt, jedoch kann man dann den
erhaltenen Monochlorkohlenwasserstoff nur
schwer von dem unveränderten Kohlen- 20
wasserstoff abtrennen, besonders dann, wenn
man Kohlenwasserstoffgemische von breitem
Siedebereich oder höhermolekulare Kohlen-
wasserstoffe chloriert, da sich dort die Unter-
schiede in den Siedepunkten der Kohlen- 25
wasserstoffe und der aus ihnen entstandenen
Chlorkohlenwasserstoffe mehr und mehr ver-
wischen.

Es wurde nun gefunden, daß man einheit-
liche aliphatische Chlorkohlenwasserstoffe in 30
einfacher und wirtschaftlicher Weise erhält,
wenn man Sulfonsäurechloride höhermole-

4

kularer aliphatischer, bei gewöhnlicher Temperatur flüssiger oder fester Kohlenwasserstoffe auf Temperaturen unterhalb des Siedepunkts der Sulfonsäurechloride erhitzt. Dabei spaltet sich gemäß der nachstehenden Formel Schwefeldioxyd ab, und man erhält den entsprechenden Chlorkohlenwasserstoff:



wobei R einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest bedeutet. Geht man von aliphatischen Polysulfonsäurechloriden aus, so entstehen in entsprechender Weise die Polychlorkohlenwasserstoffe.

Die aliphatischen Sulfonsäurechloride können auf beliebige Weise hergestellt sein. Am zweckmäßigsten gewinnt man sie aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen, beispielsweise durch Sulfonieren und Behandeln der Alkalisalze der erhaltenen Sulfonsäuren mit Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid oder besonders einfach durch Einwirkung von Schwefeldioxyd und Chlor auf Paraffinkohlenwasserstoffe, zweckmäßig unter dem Einfluß des kurzwelligen Lichtes. Hierbei entstehen, je nach den Umsetzungsbedingungen, entweder Monosulfonsäurechloride allein oder Gemische von Mono-, Di- und Poly-, insbesondere Trisulfonsäurechloriden in verschiedenen Mengenverhältnissen, die sich leicht in ihre einzelnen Bestandteile zerlegen lassen.

Will man beispielsweise Monochloride von höhermolekularen aliphatischen Kohlenwasserstoffen gewinnen, so behandelt man einen Kohlenwasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffgemisch so lange mit Chlor und Schwefeldioxyd, bis etwa die Hälfte der Ausgangsstoffe in ein Sulfonsäurechlorid umgewandelt ist. Aus dem Umsetzungsgemisch zieht man mit flüssigem Schwefeldioxyd das Monosulfonsäurechlorid aus und erhitzt es, bis kein Schwefeldioxyd mehr abgespalten wird. Man erhält dann in vorzüglicher Ausbeute die aliphatischen Monochlorkohlenwasserstoffe.

Um einheitliche höhermolekulare aliphatische Di- oder Trichlorkohlenwasserstoffe zu erhalten, setzt man die Behandlung der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit Schwefeldioxyd und Chlor so lange fort, daß auf 1 Mol Kohlenwasserstoff 2 Mol Schwefeldioxyd und 2 Mol Chlor verbraucht werden. Zieht man derartige Umsetzungserzeugnisse mit flüssigem Schwefeldioxyd aus, so erhält man Gemische von Mono-, Di- und Poly-, insbesondere Trisulfonsäurechloriden aliphatischer Kohlenwasserstoffe. Diese trennt man, beispielsweise durch Zusatz wasserstoffreicher Kohlenwasserstoffe oder sauerstoffhaltiger organischer Lösungsmittel, in Mono-, Di- und Trisulfonsäurechloride. Man unter-

wirft dann die Di- oder Trisulfonsäurechloride einzeln der Arbeitsweise nach der Erfindung und gelangt so zu einheitlichen höhermolekularen aliphatischen Di- oder Trichlorkohlenwasserstoffen.

Durch die Verwendung von Ausgangsstoffen, die aus gesättigten Kohlenwasserstoffen leicht zugänglich sind, gelingt also nach der Erfindung die Herstellung einheitlicher höhermolekularer aliphatischer Chlorkohlenwasserstoffe, die man bisher nur aus Alkoholen oder Olefinen herstellen konnte.

Die für die Herstellung der Chlorkohlenwasserstoffe günstigste Temperatur richtet sich nach der Molekülgröße der Sulfonsäurechloride. Diese sind in der Regel um so beständiger und müssen daher auf um so höhere Temperaturen erhitzt werden, je kleiner ihre Molekülgröße ist, und umgekehrt. In keinem Falle darf man bis zum Siedepunkt des Sulfonsäurechlorids erhitzen. Im allgemeinen liegen die günstigsten Arbeitstemperaturen zwischen etwa 100 und 200°, vorzugsweise zwischen 150 und 200°. Die Erhitzungsdauer hängt ihrerseits von der Umsetzungstemperatur und der Art des Ausgangsstoffes ab. Die Umsetzung ist beendet, wenn kein Schwefeldioxyd mehr entsteht. Man kann aber das Erhitzen der Sulfonsäurechloride auch nur so weit treiben, daß ein Teil des Ausgangsstoffes unverändert bleibt. Die gebildeten Chlorkohlenwasserstoffe lassen sich wegen ihrer niedrigeren Siedepunkte leicht von den Sulfonsäurechloriden abtrennen; man kann diese dann, gegebenenfalls im Kreislauf, erneut der Umsetzung zuführen.

Beim Erhitzen der Sulfonsäurechloride sind Bedingungen zu vermeiden, unter denen neben den Chlorkohlenwasserstoffen auch Olefine durch Chlorwasserstoffabspaltung aus dem gebildeten Chlorkohlenwasserstoff entstehen. Die Olefinbildung läßt sich leicht dadurch verringern, daß man die Sulfonsäurechloride in einem inerten Verdünnungsmittel erhitzt. Als solche eignen sich beispielsweise Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol oder Mesitylen, sowie höhersiedende aliphatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, z. B. die Kohlenwasserstoffe bzw. Kohlenwasserstoffgemische oder Anteile hiervon, die für die Herstellung der Sulfonsäurechloride verwendet worden sind, sowie Chlorkohlenwasserstoffe, also beispielsweise die Umsetzungserzeugnisse selbst. Man wählt zweckmäßig ein Lösungsmittel, dessen Siedepunkt mit der ermittelten günstigsten Umsetzungstemperatur übereinstimmt, und läßt ein Gemisch des Sulfonsäurechlorids mit dem Lösungsmittel unter Rückflußkühlung sieden. Beispielsweise eignet sich für die

Herstellung eines Chlorkohlenwasserstoffs mit 20 Kohlenstoffatomen Toluol, für die eines Chlorkohlenwasserstoffs mit 15 Kohlenstoffatomen Xylol als Lösungsmittel. Man kann auch Lösungsmittel verwenden, die unter normalen Bedingungen tiefer siedend als es der Umsetzungstemperatur entspricht. In diesem Falle erhöht man den Druck so weit, bis der Siedepunkt des Lösungsmittels hoch genug liegt. Diese Arbeitsweise kommt beispielsweise in Betracht, wenn man den gebildeten Chlorkohlenwasserstoff in dem gleichen Lösungsmittel, z. B. Benzol, weiter umsetzen will, der Siedepunkt des Benzols jedoch für die Spaltung des Sulfonsäurechlorids nicht hoch genug ist. Die Menge des Lösungsmittels kann verschieden sein; zweckmäßig nimmt man zwischen 0,5 bis 4 Teile des Lösungsmittels für 1 Teil des Sulfonsäurechlorids.

Die Umsetzung kann an sich durch Katalysatoren beschleunigt werden, beispielsweise durch den Zusatz von geringen Mengen von Aluminiumoxyd, aktiver Kohle, Eisenoxyd, Kupfersalzen und anderen Metallsalzen oder auch von Salzen organischer Basen, z. B. von salzsaurem Dimethylamin oder salzsaurem Anilin. Durch solche Zusätze wird jedoch auch die erwähnte Abspaltung von Chlorwasserstoff aus den Chlorkohlenwasserstoffen unter Bildung von Olefinen begünstigt. Man kann die Bildung von Olefinen dadurch zurückdrängen, daß man die Sulfonsäurechloride, wenn man Katalysatoren mitverwendet, in Gegenwart von Chlorwasserstoff erhitzt. Dann kann man auch unbedenklich solche Katalysatoren verwenden, die an sich chlorwasserstoffabspaltend wirken, wie Zinkchlorid oder Wismutchlorid, die aber auch gleichzeitig die Abspaltung von Schwefeldioxyd begünstigen. Durch die Anwesenheit von Chlorwasserstoff wird dann die Schwefeldioxydabspaltung nicht beeinträchtigt, wohl aber die Chlorwasserstoffabspaltung behindert oder ganz vermieden. Katalysatoren, die zwar chlorwasserstoffabspaltend, aber auch auf Olefine polymerisierend wirken, wie Aluminiumchlorid und andere Katalysatoren vom Friedel-Crafts-Typ, eignen sich nicht.

Die Ausbeute an Chlorkohlenwasserstoffen beträgt bei dem vorliegenden Verfahren 80 bis 90% und mehr, während der Rest zum größten Teil aus Olefinen besteht. Diese entstehen in um so geringerer Menge, je höher die Kohlenstoffzahl der Ausgangsstoffe ist.

Man hat bereits vorgeschlagen, Kohlenwasserstoffe durch Behandlung mit Sulfurylchlorid in Chlorkohlenwasserstoffe überzuführen. Dieses Verfahren hat keine Bedeutung erlangt und eignet sich auch nicht für die Chlorierung höhermolekularer aliphatischer Kohlenwasserstoffe. Die Wirkung des Sulfurylchlorids ist bereits bei niedermolekularen Kohlenwasserstoffen so schwach, daß man bei sehr hohen Temperaturen und unter erhöhtem Druck arbeiten muß. Im Gegensatz hierzu gelingt nach dem vorliegenden Verfahren die Herstellung der Chlorverbindungen höhermolekularer aliphatischer Kohlenwasserstoffe ohne Anwendung von Druck und bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen.

Es ist auch bekannt, Kohlenwasserstoffe mit Schwefeldioxyd und Chlor zu behandeln, jedoch führt dieses Verfahren nicht zu reinen Chlorkohlenwasserstoffen; die erhaltenen Chlorverbindungen enthalten vielmehr auch noch Sauerstoff und Schwefel.

Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1

Der Ausgangsstoff wird in an sich üblicher Weise folgendermaßen hergestellt:

Ein durch katalytische Hydrierung von Kohlenoxyd bei gewöhnlichem Druck gewonnenes, durch Nachhydrierung von ungesättigten und sauerstoffhaltigen Verbindungen gereinigtes Kohlenwasserstofföl mit den Siedegrenzen 230 und 320° behandelt man bei tiefer Temperatur unter Bestrahlung mit kurzwelligem Licht so lange mit Schwefeldioxyd und Chlor, bis etwa die Hälfte der Ausgangsstoffe in Sulfonsäurechloride übergeführt worden ist. Das Umsetzungsgemisch zieht man mit flüssigem Schwefeldioxyd aus und vertreibt dann das Schwefeldioxyd. Zurück bleibt ein nur aus Monosulfonsäurechloriden bestehendes flüssiges Gemisch von Verbindungen, das 12,0% hydrolysierbares Chlor und 10,3% Schwefel enthält.

500 Teile dieses Gemisches von Sulfonsäurechloriden löst man in 850 Teilen Xylol und erhitzt die Lösung zum Sieden unter Rückflußkühlung. Die Umsetzungstemperatur beträgt 138 bis 140°. Wenn die Entwicklung von Schwefeldioxyd beendet ist, destilliert man das Xylol ab. Man erhält 370 Teile eines nur aus Monochlorkohlenwasserstoffen bestehenden Erzeugnisses mit 15% Chlorgehalt, das Schwefel nur in Spuren enthält.

Beispiel 2

Als Ausgangsstoff dient ein Gemisch von Disulfochloriden, das in folgender, an sich üblicher Weise hergestellt worden ist.

Auf ein durch katalytische Hydrierung von Kohlenoxyd bei gewöhnlichem Druck gewonnenes, durch Nachhydrierung von ungesättigten und sauerstoffhaltigen Verbindungen gereinigtes Kohlenwasserstofföl mit den Siedegrenzen 60 bis 180° und der mittleren Kohlenstoffzahl 9 läßt man unter Be-

strahlung mit kurzwelligem Licht so lange Schwefeldioxyd und Chlor einwirken, daß auf 1 Mol Kohlenwasserstoff 2 Mol Schwefeldioxyd und 2 Mol Chlor verbraucht werden.

5 Aus dem hierbei entstehenden Umsetzungsgemisch von Mono-, Di- und Polysulfonsäurechloriden trennt man die Disulfonsäurechloride durch Extraktion mit dem Ausgangskohlenwasserstofföl und Waschen des
10 Extrakts mit Methanol und Wasser ab.

500 Teile dieser Disulfonsäurechloride löst man in 1000 Teilen eines zwischen 150 und 160° siedenden Anteils des obengenannten, durch Hydrierung von Kohlenoxyd gewonnenen und durch Nachhydrierung gereinigten
15 Kohlenwasserstofföls, fügt eine geringe Menge wasserfreies Kupferchlorid zu und erhitzt zum Sieden unter Rückflußkühlung. Gleichzeitig leitet man Chlorwasserstoffgas
20 durch die Lösung. Wenn kein Schwefeldioxyd mehr entwickelt wird, verdampft man das Kohlenwasserstofföl unter vermindertem Druck. Man erhält ein nahezu schwefelfreies,
25 nur aus Dichlorkohlenwasserstoffen bestehendes Erzeugnis mit 36,4% Chlor.

Beispiel 3

Eine Mischung von 100 Teilen n-Dodecylsulfonsäurechlorid mit 86 Teilen Xylol erhitzt man 24 Stunden lang zum Sieden unter
30 Rückflußkühlung. Nach dieser Zeit ist die Abspaltung des Schwefeldioxyds beendet. Man dampft das Xylol bei gewöhnlichem Druck ab und destilliert anschließend das ent-

standene n-Dodecylchlorid unter 15 mm Druck
35 ab ($Kp_{15} = 135$ bis 136°). Die Ausbeute beträgt 75% der berechneten Menge.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man Sulfonsäurechloride höhermolekularer aliphatischer, bei gewöhnlicher Temperatur
40 flüssiger oder fester Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise in einem inerten Lösungsmittel, auf Temperaturen unterhalb des Siedepunkts der Sulfonsäurechloride, zweckmäßig auf 100 bis 200°, in Abwesenheit von Stoffen, die auf Olefine
50 polymerisierend wirken, erhitzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Anwesenheit von chlorwasserstoff-
55 abspaltend wirkenden Katalysatoren, die nicht polymerisierend auf Olefine wirken, und in Gegenwart von Chlorwasserstoff ausführt.

Zur Abgrenzung des Anmeldungsgegenstandes vom Stand der Technik sind im Erteilungsverfahren in Betracht gezogen worden:

deutsche Patentschrift Nr. 146796, 413724; amerikanische Patentschrift Nr. 2046090; Ullmann, Enzyklopädie der technischen
60 Chemie, 3. Band (1915), Seite 476, Absatz 2.