

eg.  
A27  
Untersuchungen über die  
Chlorhydrine der n-Olefine  
C<sub>18</sub> - C<sub>20</sub>.

3392

Diplom-Arbeit

von Albrecht H ü n i

ausgeführt am organisch-chemischen Institut der  
technischen Hochschule Stuttgart.

Theoretischer Teil.

An ein höheres Olefin, das zu wenigen Prozenten in einem Paraffingemisch  $C_{18} - C_{20}$  vorhanden ist, soll unterchlorige Säure angelagert werden. Das entstandene Chlorhydrin soll isoliert oder angereichert werden, wozu zuerst folgender Weg geeignet schien: Das Chlorhydrin wird in das Oxyd überführt und an dieses im Bombenrohr Ammoniak angelagert. Da nun aber das entstandene Amin weder als Chlorhydrat in dieser Verdünnung noch durch Fraktionierung isoliert werden konnte, wurde für die Anreicherung des Chlorhydrins die moderne Methode der chromatographischen Adsorption angewendet.

Die Auftrennung eines Gemisches bei der chromatographischen Adsorption beruht darauf, dass durch die obersten Schichten der Adsorptionssäule zunächst vorwiegend die Komponente mit der grössten Affinität zum Adsorbens aus der Lösung heraus adsorbiert wird. Dann folgt überwiegend die Adsorption der Komponente mit der zweitgrössten Affinität. Daneben findet durch die dauernd nachfließende Lösung, besonders aber durch das Nachwaschen mit Pentan eine Elution der einzelnen Zonen und daran anschliessend eine erneute Adsorption in den darunter liegenden Schichten der Säule statt. Die Zonen enthalten zunächst neben der als Hauptmenge vorhandenen Komponente des Gemisches fast immer noch mehr oder weniger grosse Mengen von anderen Stoffen geringerer Adsorptionsaffinität.

Diese werden beim Nachwaschen zuerst eluiert, wodurch eine weitere Fraktionierung eintritt. Beim Wandern der Zonen während des Nachwaschens findet eine dauernde Elution und Adsorption statt, in deren Verlauf schliesslich bei genügend grosser Differenz der Adsorptionsaffinitäten eine weitgehende, oft völlige Trennung stattfindet. Tswett, der diese Zerlegung in der Säule mit der spektralen Zerlegung des Lichtes verglich und die Bedeutung seiner Methode klar erkannte, bezeichnete sie als chromatographische Adsorption.

In unserem Fall beruht sie auf der verschiedenen Affinität von Chlorhydrin und Paraffin zu dem als Adsorptionsmittel verwendeten Aluminiumoxyd. In einer langen Säule wird durch ein andauerndes Wechselspiel von Adsorption an immer neuem Aluminiumoxyd und Elution durch Pentan eine weitgehende Trennung der beiden Stoffe erreicht. Die wirksame Gruppe beim Chlorhydrin ist die Alkoholgruppe, die besonders Aluminiumoxyd gegenüber alle anderen an Affinität übertrifft. So konnte auf diese Weise das Olefin bzw. das Chlorhydrin bis auf 75% angereichert werden.

Literatur:

Brockmann, Zeitschrift für angewandte Chemie  
53. Jahrgang Nr. 33/34 S. 377.

Experimenteller Teil.

## A. Anreicherung des Olefins, Fraktionierung und Bestimmung der Doppelbindung.

Das gelbe Gemisch von Paraffin und Olefin wird im Eisschrank bei  $-17^{\circ}\text{C}$  zum Erstarren gebracht und dann auf einer grossen Nutsche abgepresst und abgesaugt. Die ersten flüssigen Anteile können als olefinreich angesehen werden und wurden für die Arbeit verwendet. Um das Produkt zu reinigen, wird es im Vakuum bei 12 mm Hg destilliert. Aufgefangen wurden getrennt die Fraktionen von

140° - 160°

160° - 170°

170° - 180° .

Von diesen Fraktionen wurde nun der Gehalt an Olefin durch die Anlagerung von Brom bestimmt. Der Ueberschuss von Brom wurde jodometrisch festgestellt. Die Ausführung der Analysen ist bei Hans Meyer, Analyse organischer Verbindungen S. 950 beschrieben. ( Am. Soc. 21, 1087 ( 1899 ).

Fraktion 140° - 160°C.

1,0965 gr ergaben einen Gesamtverbrauch von

2,641 cm<sup>3</sup>, wovon 1,1077 cm<sup>3</sup> auf die Substitution

entfielen, was 1,5333 cm<sup>3</sup> Bromlösung für die Addition entspricht.

Dies ist = 0,04013 gr Brom.

Die Fraktion hat also einen Olefingehalt von 6,13 % .

Fraktion 160° - 170°C.

0,7270 gr ergaben einen Gesamtverbrauch von  
1,42 cm<sup>3</sup> Bromlösung, wovon 0,46 cm<sup>3</sup> auf die Substitution,  
also 0,96 cm<sup>3</sup> auf die Addition entfallen.  
Dies entspricht = 0,02513 gr Brom und 5,81 % Olefingehalt.

Fraktion 170° - 180°C.

1,0451 gr ergaben einen Gesamtverbrauch von  
1,694 cm<sup>3</sup> Bromlösung, wovon 0,5104 cm<sup>3</sup> auf die Substitution,  
also 1,1835 cm<sup>3</sup> auf die Addition entfallen.  
Dies entspricht = 0,03098 gr Brom und 4,96 % Olefingehalt.

Bei diesen Titrationen entsprachen

1 cm<sup>3</sup> Bromlösung = 3,275 n/10 Natriumthiosulfatlösung.

Die Unterschiede in den verschiedenen Fraktionen gehen darauf  
zurück, dass die Olefine leichter flüchtig sind als die Paraffine.

Zur Kontrolle dieser Bestimmungen wurde noch eine katalytische  
Hydrierung vorgenommen. Gearbeitet wurde mit Palladium-Tierkohle  
als Katalysator. Sie wurde hergestellt aus Pd Cl<sub>2</sub> und Tierkohle  
durch Reduktion in der Schüttelbirne unter Wasserstoffdruck.

Katalytische Hydrierung einer Probe der Fraktion 140° - 160°C.

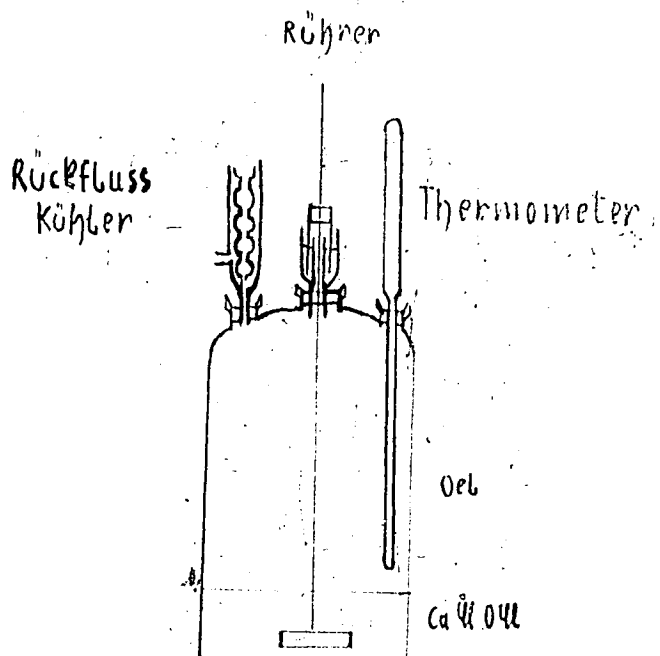
30,4624 gr ergaben ein Wasserstoffvolumen von  
158 cm<sup>3</sup>.

Dies entspricht einem Olefingehalt von 6,35%.

Dieses Ergebnis stimmt mit dem aus der Titration gewonnenen Wert  
von 6,13% gut überein.

### B. Anlagerung von unterchloriger Säure.

Die Anlagerung wird bei Zimmertemperatur durch unterchlorige Säure bewirkt, die im Reaktionsgefäß selbst durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  in eine Chlorkalklösung hergestellt wird. Zu deren Bereitung wird 1 kg Chlorkalk mit 2 Liter Wasser ausgezogen und auf einer Nutsche filtriert. Die Lösung hält sich in einer verschlossenen Flasche. Die Reaktion wird durchgeführt in einer 5 Liter Wulf'schen Flasche mit 3 Tuben, die mit Rührer, Thermometer und Rückflusskühler versehen sind. Grundbedingung für ein Gelingen ist äusserst kräftiges Rühren, um die Chlorkalklösung gut zu suspendieren. Bei der Reaktion zeigt sich ein Temperatur-Anstieg von rund  $12^\circ\text{C}$ . Man leitet, um die unterchlorige Säure frei zu machen, etwa 2 - 2½ Stunden unter Rühren  $\text{CO}_2$  ein. Dann wird die Oelschicht abgetrennt und das Wasser, um Reste herauszuholen, ausgeäthert.



## 1. Versuch:

Verwendet wurde eine Chlorkalklösung, deren Gehalt durch Titration mit Salzsäure und 10 cm<sup>3</sup> 10%iger Kaliumjodid-Lösung und Natriumthiosulfat-Lösung festgestellt wurde.

1 cm<sup>3</sup> Ca O Cl<sub>2</sub> Lösung = 0,04853 gr H O Cl.

Dazu wurden 2 487 gr Paraffin und Olefin der Fraktionen 140°-180°C genommen, deren Analyse folgendes ergab:

	1,0907 gr	ergaben einen Verbrauch
für Addition von	4,435 cm <sup>3</sup>	Natriumthiosulfatlösung
	= 0,0354 gr	Brom.

Dies entspricht einem Olefingehalt von 5,45 %.

Sie wurden umgesetzt mit der theoretisch nötigen Menge Chlorkalklösung von 546,7 gr. Das gewonnene Produkt wurde nach einer Vordestillation an der Wasserstrahlpumpe an einer Ölpumpe bei 1 mm Hg destilliert und zwar bis 140°C. Das Destillat war chlorfrei. Der Rückstand betrug 450 gr.; er war braun gefärbt und wurde nach Carius und Zerewitinoff analysiert. Für die Carius-Bestimmungen erwies sich eine Einwage von 0,2 gr und 40 Tropfen rauchender Salpetersäure als günstig, da sonst die Oxydation nicht vollständig verläuft. Es wurden jeweils Kontrollbestimmungen durchgeführt.

Ergebnis der Chlorbestimmung:

1 gr enthält 0,02666 gr Cl, was ohne Berücksichtigung von Dichloriden 23,9 % Olefin bzw. Chlorhydrin entspricht.

Zerewitinoff-Bestimmung:

1,1346 gr ergaben 30,98 cm<sup>3</sup> Methan bei 720,2 mm Hg und 21°C.

Dies entspricht einem Chlorhydringehalt von 18,3 %.

Es wurden also, ohne etwaige Verluste bei der Aufarbeitung zu berücksichtigen, 60,7% der Theorie als Chlorhydrin gewonnen und 80,8% der verfügbaren Doppelbindung wurden ausgenützt, wobei die Differenz auf das gebildete Dichlorid zurückzuführen ist.

2. Versuch:

Chlorkalklösung:

1 cm<sup>3</sup> = 14,6 cm<sup>3</sup> n/10 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,0383 gr HOCl.

Bestimmung des Olefingehaltes des benützten Paraffins + Olefins.

1,0007 gr ergaben einen Verbrauch für Addition von

1,64 cm<sup>3</sup> Bromlösung = 0,0439 gr Brom.

4,95 cm<sup>3</sup> Bromlösung = 16,15 cm<sup>3</sup> n/10 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Dies entspricht einem Olefingehalt von 7,35%.

Zur Anlagerung wurden dieses mal nicht äquivalente Mengen benützt, sondern für 2 000 gr Gemisch wurden 1 287 gr Chlorkalklösung verwendet, also ein beträchtlicher Ueberschuss.

Gearbeitet wurde bei 25°C, es zeigte sich wieder eine Temperaturerhöhung um 10°C. Das auf die vorhin beschriebene Weise gewonnene Produkt wurde nach Vordestillation bei 1 mm Hg diesmal bis 160°C abdestilliert. Der dunkler als das erste Mal gefärbte Rückstand betrug 261,5 gr. Das Destillat zeigte eine geringe Brünfärbung bei der Beilstein'schen Probe und wurde ebenfalls auf seinen Chlorgehalt untersucht. Die dunklere Farbe erklärt sich aus einer



bei höherer Temperatur zunehmenden Zersetzung des Produktes.

Ergebnis der Chlorbestimmung des Destillates:

0,2154 gr ergaben

0,0045 gr Silberchlorid

0,51 % Chlor.

Chlorbestimmung des Rückstandes:

0,27471 gr ergaben

3,883 % Chlor.

Dies entspricht 35,1% Chlorhydrin.

Im ganzen wurden so 19,01 gr Chlor angelagert.

Zerewitinoff-Bestimmung des Rückstandes:

0,5472 gr ergaben 9,6 cm<sup>3</sup> Methan bei 720,2 mm Hg und 21°C.

Dies entspricht einem Chlorhydringehalt von 22,1%.

Demnach wurden 74% des Olefins in Chlorhydrin und 22,5% in

Dichlorid umgewandelt, im ganzen also 96,5 % der verfügbaren Doppelbindung in die Reaktion einbezogen.

C. Umwandlung des Chlorhydrins in Oxyd und anschliessende Ammoniaklagerung, sowie Versuche zur Isolierung des Amins. 100 gr Rohmaterial wurden bei 70°C mit einem 100%igen Ueberschuss von Kalilauge 1:1 in einem Rundkolben kräftig verrührt. Nach 10 Stunden wurden in dem abgeheberten Produkt mit der Beilstein'schen Probe kein Chlor mehr nachgewiesen, sodass also der Umsatz zum Oxyd eingetreten war. Es wurde nun bei 1 mm Hg bis 162°C destilliert, das Destillat einer Kohlen-Wasserstoffanalyse unterzogen.

0,02589 gr ergaben  
 0,03279 gr H<sub>2</sub>O und  
 0,08078 gr CO<sub>2</sub>.

Dies entspricht 85,08 % Kohlenstoff und 14,17% Wasserstoff, also 0,75 % Sauerstoff. Dies ergibt 13,24% Oxyd.

Das Anfangsprodukt enthielt 18,3% Chlorhydrin nach der Zerewitinoff-Bestimmung.

25 gr des Oxydes wurden bei 100°C 12 Stunden im Bombenrohr mit 5 cm<sup>3</sup> bei 0°C gesättigtem Ammoniak geschüttelt. Dann wurde mit 500 cm<sup>3</sup> Wasser ausgewaschen und bei 70°C im Vakuum die evtl. vorhandenen Reste Ammoniak abgesaugt.

Eine Titration mit  $\frac{n}{100}$  Salzsäure zur Ermittlung des Amingehaltes verlief ergebnislos. Nun wurde eine Stickstoff-Bestimmung durchgeführt. Die Einwage wurde mit 0,0838 gr hochgehalten.

0,0838 gr ergaben 6,4 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 737,6 mm Hg und 18,5 °C.

Dies entspricht 0,8% Stickstoff oder 17% Amin, was bei der

Genauigkeit der Analyse durchaus in Einklang mit dem Oxydgehalt zu bringen ist. Um das Amin nun anzureichern, wurde das Produkt bei 1 mm Hg bis 165°C abdestilliert, vom Rückstand und vom Destillat wiederum Stickstoff-Bestimmungen gemacht.

Rückstand:

0,10265 gr ergaben 2,9 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 740 mm Hg und 20,5°C, was 0,3% Stickstoff entspricht.

Destillat:

0,07961 gr ergaben 1,4 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 740 mm Hg und 20,5°C, was 0,19% Stickstoff entspricht.

Diese niedrigen Werte lassen auf eine Zersetzung desamins bei der hohen Temperatur schliessen.

Weiter wurde versucht, durch Einleiten von Salzsäuregas in einem geeigneten Lösungsmittel das Amin als Chlorhydrat abzuscheiden. Versuche mit Aether, Petrolaether (70°-120°C) und Chloroform verliefen ergebnislos, sodass es aufgegeben wurde, das Chlorhydrin in der vorliegenden Verdünnung auf dem Weg über das Amin zu isolieren.

Um dieses aber weitgehend anzureichern wurden nun Versuche mit der chromatographischen Adsorptionsmethode unternommen.

1. Versuch:

Angewendet wurde eine 60 cm lange Röhre mit 1,5 cm lichter Weite. Sie wurde unten mit einem Gummistopfen und Ableitungsröhr versehen und mit Watte abgedichtet. Dann wurde Aluminiumoxyd Merck Purissimum eingefüllt und festgestampft. Die durch

gesaugte Flüssigkeit wurde in einem Saugansatz aufgefangen. Als oberste Schicht von 20 cm Länge war über dem Aluminiumoxyd noch gepulvertes Calciumchlorid eingebracht. Es wurden 25 cm<sup>3</sup> des Gemisches, welches bei der 2. Anlagerung erhalten worden war, durchgesaugt ( Dauer: 1 Stunde ) und dann zur Nachhilfe mit Hexan und Petroläther gewaschen. Unten wurde kontinuierlich das Lösungsmittel mit einem Wasserbad verdampft und kleine Anteile der durchgesaugten Flüssigkeit jeweils gesondert aufbewahrt. ( ca. je 3 cm<sup>3</sup> ). Von einigen Fraktionen wurden folgende Carius-Bestimmungen gemacht:

I. Filtrat:

0,2818 gr ergaben  
0,0171 gr Silberchlorid  
= 1,46 % Chlor.

VI. Filtrat:

0,30310 gr ergaben  
0,02242 gr Silberchlorid  
= 1,83 % Chlor.

VII. Filtrat:

0,3375 gr ergaben  
0,02867 gr Silberchlorid  
= 2,1 % Chlor.

Das Ausgangsmaterial enthielt 3,88% Chlor.

Der vorschreitende Chlorgehalt konnte auch an der Beilstein'schen Probe erkannt werden. Durch diesen Versuch war gezeigt, dass das

adsorbierte Chlorhydrin durch Auswaschen nur schwer aus der Säule zu entfernen ist und dass es dort angereichert wird.

2. Versuch:

Es wurde das gleiche Rohr, diesmal mit einer Aluminiumoxydfüllung von 40 cm Länge, verwendet. Es wurden 40 cm<sup>3</sup> Gemisch durch das Rohr gesaugt, wobei diesmal nicht nachgewaschen wurde, in der Annahme, dass das Paraffin die Rolle des Waschmittels übernehmen würde. Die ersten 5 cm<sup>3</sup> liefen auch völlig chlorfrei ab (Beilstein), dann stieg der Chlorgehalt langsam an. Nachdem durch Saugen kein Filtrat mehr zu erhalten war, wurden die obersten 15 cm der Aluminiumoxydschicht im Extraktionsapparat mit Aether ausgezogen und zwar 5 Stunden. Der Aether wurde verdampft und vom Rückstand (8 cm<sup>3</sup>) eine Chlorbestimmung gemacht.

0,25815 gr ergaben

0,0472 gr Silberchlorid

= 4,62 % Chlor.

Dies ist also eine Anreicherung um 0,8% Chlor. Da jedoch anzunehmen war, dass das doch ziemlich viskose Paraffin ohne Waschmittel sich nicht genügend vom Chlorhydrin scheiden würde, was ja das ziemlich schlechte Ergebnis dieses Versuchs zeigte, wurden weitere Versuche mit Auswaschen unternommen.

### 3. Versuch.

Wiederum wurde die gleiche Röhre mit Aluminiumoxyd-Füllung verwendet, jedoch wurde diesmal nicht gesaugt, sondern die Flüssigkeiten wurden mit 0,1 Atm. Ueberdruck von CO<sub>2</sub> durch das Rohr gedrückt. Benützt wurden 30 cm<sup>3</sup> Gemisch und gewaschen wurde mit 138 cm<sup>3</sup> Pentan. Die ersten 3 cm<sup>3</sup> liefen farblos und chlorfrei ab, und wie immer wurde die braune Farbe des Gemisches in der oberen Hälfte der Säule zurückgehalten, wo auch das Chlorhydrin adsorbiert wird. Weitere 22,5 cm<sup>3</sup> mit steigenden Chlorgehalt wurden durchgedrückt, die letzten 2,5 cm<sup>3</sup> ergaben folgende Chlorwerte:

0,2750 gr ergaben  
0,0366 gr Silberchlorid  
= 3,2 % Chlor.

Dieser Wert liegt noch unter dem des Ausgangsproduktes, sodass eine weitergehende Anreicherung des Chlorhydrins zu erwarten war. Das Aluminiumoxyd wurde nun 5 Stunden mit Aether extrahiert, nach dessen Entfernung die braune Flüssigkeit folgende Chlorwerte lieferte:

0,2552 gr ergaben  
0,0732 gr Silberchlorid  
= 7,09 % Chlor = 65,23 % Chlorhydrin. ( 1,5 cm<sup>3</sup>

Das Aluminiumoxyd wurde weitere 40 Stunden extrahiert. Daraus ergaben sich wiederum 1,5 cm<sup>3</sup> braune Flüssigkeit, deren Carius-Bestimmung folgenden Wert ergab:

0,2147 gr ergaben  
0,06509 gr Silberchlorid  
7,59 % Chlor .

Da anscheinend die Extraktion mit Aether nur in sehr langsamem Tempo verläuft, und das Aluminiumoxyd immer noch etwas Braun gefärbt war, wurde es in ein Alkohol-Aether-Gemisch gelegt, welches sich sofort gelb färbte. Es spielt hier die bevorzugte Adsorption des Alkohols an Aluminiumoxyd eine Rolle, die so stark ist, dass sie den hohen Alkohol vom Oxyd verdrängt. Deshalb wird oft Alkohol zum Herauslösen chromatographierter Stoffe benützt. Die Lösung gab so nochmals  $0,3 \text{ cm}^3$  braunes Produkt, jedoch zu wenig, um es analysieren zu können. Da anscheinend, was aus den geringen chlorfrei ablaufenden Mengen zu ersehen ist, die Menge Adsorbens zu klein im Verhältnis zu der zu adsorbierenden Substanz ist, und so durch das Waschen auch Chlorhydrin-Teile vorzeitig in das Filtrat kommen, wurde ein neuer Versuch angesetzt, und zwar diesmal mit 700 gr Aluminiumoxyd in 2 Röhren übereinander. In der oberen Röhre waren  $50 \text{ cm}^3$  Aluminiumoxyd (der Durchmesser der Röhre betrug 4 cm) und an diese Röhre war die alte, ebenfalls mit Aluminiumoxyd gefüllt, angeschlossen.

- 15 -

$\frac{2}{10}$  Atm  $\text{CO}_2$

3487

gummi

Watte

Apparatur

zur

chromatographischen

Adsorption.

$\text{Al}_2\text{O}_3$

Watte  
gummi

gummi

Watte

$\text{Al}_2\text{O}_3$

Watte



4. Versuch :

50 cm<sup>3</sup> der Lösung wurden mit Ueberdruck und mit 810 cm<sup>3</sup> Pentan durch die Rohre gedrückt. Dies dauerte 15 Stunden. Von den Filtraten waren diesmal 31 cm<sup>3</sup> sozusagen chlorfrei, von da an stieg der Chlorgehalt, bis 44 cm<sup>3</sup> ausgewaschen waren. Das Aluminiumoxyd wurde nun im Extraktionsapparat 48 Stunden lang mit Aether ausgezogen. Der Extrakt der ersten Hälfte Aluminiumoxyd lieferte 3,5 cm<sup>3</sup> einer braunen Flüssigkeit, deren Chlorbestimmung folgende Werte ergab :

0,2453 gr ergaben

0,08115 gr Silberchlorid

8,81 % Chlor = 75% Chlorhydrin.

Die 2. Hälfte ergab nochmals 2 cm<sup>3</sup>.

Es ist kaum anzunehmen, dass das im Ausgangsprodukt vorliegende Dichlorid wesentlich adsorbiert wird, da die Cl-Gruppe keine so grosse Affinität zum Aluminiumoxyd hat wie die OH-Gruppe. Zur Sicherheit wurden jedoch noch mit dem Rest des Produktes 2 Zerewitinoff-Bestimmungen gemacht, deren Ergebnisse im Rahmen der Methode zu Grunde liegenden Genauigkeit sehr gut mit dem Chlorgehalt übereinstimmen, sodass das Chlorhydrin als Dichloridfrei angesprochen werden darf. Das Chlorhydrin reagiert mit rauchender Salpetersäure stürmisch.

Ergebnisse der Zerewitinoff-Bestimmungen:

I. 0,3234 gr ergaben 19,9 cm<sup>3</sup> Methan bei 743 mm Hg und 28° C.

Dies entspricht einem Chlorhydrin-Gehalt von 75,4% .

II. 0,4263 gr ergaben 25,6 cm<sup>3</sup> Methan bei 743 mm Hg und 28° C.  
Dies entspricht einem Chlorhydrin-Gehalt von 73,9 %.

Mit dieser Methode der chromatographischen Adsorption und der durch sie erfolgten weitgehenden Anreicherungen ist nun die Möglichkeit gegeben, das Verhalten des Chlorhydrins genauer zu untersuchen und es mit Erfolg in das Amin zu verwandeln. Technisch könnte das Aluminiumoxyd und das Pentan zurückgewonnen werden und die zuerst durchgehenden Teile des Chlorhydrins aufs Neue adsorbiert werden, wodurch eine grössere Ausbeute gewährleistet erscheint.

Weiter ist die bevorzugte Adsorption von Alkoholen an Aluminiumoxyd mit diesen Versuchen sehr schön aufgezeigt und bestätigt.