

für Monat Dezember 1945

Innerhalb der Versuche zur Darstellung von Anästhesin aus Toluol wurden folgende Ergebnisse erzielt:

1. Die Nitrierung von Toluol verläuft quantitativ, wenn man keine Eitrochlore aus 5 Teilen Salpetersäure ( $D = 1,4$ ) und 6 Teilen Schwefelsäure ( $66^\circ$  B6) auf 4 Teile Toluol zur Anwendung bringt und Reaktionsgemisch unter starker Rührung auf  $30^\circ$  hält.

Auf diese Weise wurden ca 3 kg Toluol nitriert.

2. Die Trennung der isomeren Nitrotoluole konnte in befriedigender Weise durch Vakuumdestillation in einer kleinen Widmerkolonne durchgeführt werden, wenn man die Tropfgeschwindigkeit nicht über 1 Tropfen in 4 Sek. hinausgehen lässt.

Bei  $98^\circ$   $12$  mm geht ziemlich reines o-Nitrotoluol über. Eine kleine Fraktion von  $98-105^\circ$  besteht aus einem Gemisch aller drei isomeren Nitrotoluole. Der Rückstand ist p-Nitrotoluol, welches durch erneute Vakuumdestillation rein erhalten wurde.  $F = 54^\circ$

Die Ausbeuten sind:

62 % o-Nitrotoluol  
3 % Isomerengemisch  
35 % p-Nitrotoluol

In dieser Kolonne wurden die isomeren Nitrotoluole kontinuierlich getrennt.

3. Die Oxydation zur p-Nitrobenzoesäure gelang gut mit wässriger  $K Mn O_4$  - Lösung. Rohausbeute 75 %. Nach der Reinigung durch Umkristallisation in  $H_2 O$  d. Th. <sup>70%</sup>

Da bei dieser Oxydation die Reduktion des VII-wertigen Mn nur bis zur Manganstufe verläuft, wurde versucht in schwefelsaurer Lösung  $K Mn O_4$  einzusparen. Außerdem wurde die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure versucht. Diese Versuche hatten jedoch noch keinen Erfolg.

Der Schmelzpunkt der mit wässrigem  $K Mn O_4$  erhaltenen p-Nitrobenzoesäure wurde mit  $137 - 138^\circ$  ermittelt. (Literaturwert  $138^\circ$ )

Versuche zur Reduktion dieser Säure sind in Angriff genommen.

H. Engelhardt

für Dezember 1945

3341

### I. Desinfektionsmittel

In Anlehnung an ein technisches Trennungsverfahren für m- und p-Kresol wurde technisches Rohkresol partiell chloriert. Chlorgehalt: pro Mol Rohkresol 60 Mol % Chlor entsprechend einem m-Kresolgehalt von 60 %. Siedeanalysen zeigten, daß eine Abtrennung des bei 202° siedenden p-Kresols vom p Cl-m-Kresol, Kp 235° ohne gutwirkende Kolonne nicht möglich ist. Auf Grund dieses Ergebnisses wurde von einer Abtrennung des p-Kresols Abstand genommen und es wurde untersucht, unter welchen Bedingungen sich chloriertes Rohkresol mit einem Chlorgehalt von a) 60 Mol % Cl und b) 100 Mol % Cl in Wasser in Lösung bringen läßt. Es wurde gefunden:

- 1.) Chloriertes Rohkresol, a u. b läßt sich durch Anwendung von Na-Salzen, von Nurool und Naphthal nicht in Lösung bringen.
- 2.) Durch Verwendung von Na-Sulfonat (Edler) kann chloriertes Rohkresol wasserlöslich gemacht werden. Folgende Mischungen sind geeignet:

100 g Chlorkresol a  
65 g Sulfonat  
65 g H<sub>2</sub>O

Durch Verdünnen mit dest. Wasser bis auf eine Chlorkresolkonzentration von 1 % werden haltbare blanke bzw. schwach kolloidal getrübbte Lösungen erhalten. Durch Verdünnen mit <sup>leit</sup> Lösungswasser wurden weiße Emulsionen erhalten, die erst nach längerem Stehen unten ausrahmen und nach Wochen Öl ausscheiden.

100 g Chlorkresol b  
100 g Sulfonat  
100 g Wasser

Die 1 %ige, mit destilliertem Wasser hergestellte Verdünnung ist eine getrübbte kolloidale Lösung. Mit Leitungswasser wird eine weiße Emulsion erhalten. Das in Lösung bringen des höher chlorierten Chlorkresols b ist schwerer und verlangt größere Zusätze an Sulfonat als dies bei Verarbeitung des Chlorkresols a erforderlich ist.

- 3.) Durch Sulfonieren lassen sich aus Rohkresol, Chlorkresol a und Chlorkresol b wasserlösliche Sulfosäuren bzw. wasserlösliche Na-Sulfonate herstellen.

Die Sulfonierung des Rohkresols gelingt am einfachsten. Durch Einwirkung molarer Mengen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100 %ig auf Rohkresol bei 20° unter Wasserkühlung wird eine ca 80 %ige Sulfonierung erzielt. Durch Neutralisieren mit NaOH bzw. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Eindampfen auf dem Wasserbade wird ein Salzgemisch (D 31) erhalten, das bei Zimmertemperatur eine Löslichkeit von ca 20 % besitzt.

Die Sulfonierung der beiden Chlorkresole a u. b wurde mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> -

100 %ig und  $H_2SO_4$  konz. (94,3 %ig) durchgeführt. Ein wesentlicher Unterschied in der Wirkung beider Sulfonierungsmittel konnte nicht festgestellt werden. Sulfonierungstemperatur =  $50^\circ$ . Wesentlich für die schwerer erfolgende Sulfonierung der Chlorkresole ist ein geeigneter Überschuß an  $H_2SO_4$ .  
 Chlorkresol a mittels 1,8 Molen  $H_2SO_4$  sulfoniert führt zu einer ca. 82 %igen Sulfonierung. Löslichkeit des grob von  $Na_2SO_4$  befreiten Na-Sulfonats (D 33) = 3,5 % bei Zimmertemperatur. Chlorkresol b mittels 2,6 Molen  $H_2SO_4$  sulfoniert ergibt ca. 100 %ige Sulfonierung. Löslichkeit des Sulfonats (D 35 b) = 3,6 % Sulfonierung mit 1,8 Molen  $H_2SO_4$  ergibt lediglich 73 %ige Sulfonierung; das zugehörige Na-Salz besitzt eine Löslichkeit von nur 1,9 %. Von den erhaltenen Stoffen D 31; D 33 u. D 35 b wurden Muster zur Untersuchung auf desinfizierende Wirkung bereitgestellt.

## II. Alkylkondensation

1.) Shell-Schwerbenzin,  $d_{20} = 0,776$ ; Siedekennziffer = 176,2 wurde chloriert (Chlorgehalt = 21,5 %) und zur Alkylkondensation mit Nalax eingesetzt. Die erhaltenen Öle wurden unter der Bezeichnung No 106 an die Firma Stockhausen, Krefeld, als Muster abgegeben.

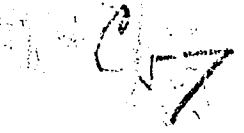
2.) Die aus der Esbonfraktionierung erhaltenen  $C_{10}$  u.  $C_{11}$  - Fraktionen wurden chloriert (2,1 Mol Cl auf 1 Mol KW) und zur Alkylkondensation eingesetzt. Die Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen.

## III. Kunstvaselin

Es wurden größere Mengen Paraffin gebleicht als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Kunstvaselin.

*Altk...*

3343



I.) Teerfirnis

Aus vorhandenen Rohstoffen wurde nochmals für die Bauabteilung ein Posten Teerfirnis von ca. 100 kg hergestellt. Weitere Anforderungen seitens der Bauabteilung konnten noch nicht erledigt werden, da die Rohstoffe (Leichtöl bzw. Schwerbenzol) nicht mehr erhältlich waren.

II.) Desinfektionsmittel

Ergänzend zu den Arbeiten über Herstellung eines Austauschpräparates für Lysol wurden noch folgende Untersuchungen durchgeführt:

1.) Serienversuch zwecks Ermittlung der zweckmässigsten Sodamenge, um die Beständigkeit gegen Leitungswasser zu erhöhen.

Die besten Ergebnisse wurden mit einem Kresylolansatz folgender Zusammensetzung gefunden:

5 g Kresol  
5 g Emulgator  
0,5 g Soda  
10 g Wasser

Geringere Sodamengen (0,25 g) haben fast die gleiche Wirkung,

Der Kresylolansatz zeigt aber dann ein sehr hohes Geliervermögen. Grössere Sodamengen wirken aussalzend.

2.) Versuche die erforderliche Sodamenge sofort dem Emulgator bei seiner Herstellung hinzuzufügen bzw. im Emulgatoransatz einen Teil der erforderlichen Natronlauge durch Soda zu ersetzen. Es wurden keine günstigen Ergebnisse erzielt.

3.) Verwendung von technischem Rohkresol (Muster von der Firma Gesellsch. f. Teerverwertung Dsg. Meiderich) an Stelle des bisher angewandten o-Kresols aus unseren eigenen Chemiekalienbeständen. Die bisherigen Ergebnisse konnten im Wesentlichen bestätigt werden. Fragwürdig erscheint lediglich der Sodazusatz. Die aussalzende Wirkung ist bei Verwendung von Rohkresol grösser und tritt besonders bei Herstellung der Gebrauchsverdünnungen mit destilliertem Wasser in Erscheinung. Im endgültigen Kresylolansatz wurde daher der Sodazusatz wieder weggelassen. Am 29.11.45 erhielt Apotheker Buhrow einen Musteransatz Kresylol von 500 g folgender Zusammensetzung

25 g Rohkresol  
25 g Emulgator (Naphtal : Furöl = 1:1)  
50 g Wasser

Der Ansatz scheidet in der Kälte kleine Flocken aus, die sich aber durch einfaches Schütteln bis zur Suspensionsfeinheit aufteilen. Die Gebrauchsverdünnungen mit 5, 3, 1 % Kresolgehalt mit destilliertem Wasser sind einwandfrei. Die Verdünnungen mit Leitungswasser scheiden Flocken aus; die 5 und 3 %igen Lösungen erst nach längerem Stehen, die 1 %ige Lösung sofort.

Die Chlorierung und Sulfonierung von Rohkresol wurde in Angriff genommen.

III.) Kunstvaselin.

Es wurden einige Serienversuche über das Bleichen von Paraffin und Verarbeiten zu Kunstvaselin durchgeführt. Für technische Zwecke erscheint das Bleichen mit 2 % Tonsil bei einer Temperatur von 150° für die Dauer von ca. 30 Minuten am zweckmässigsten. Höhere Tonsilkonzentrationen bewirken nur noch verhältnismässig geringe Effekte.

Als brauchbare Kunstvaselinkombination wurde folgender Ansatz gefunden: 60 % HV III + 40 % Paraffin.

Erhalten wird ein recht steifes Vaseline. Die Verwendung von HV II führt zu weniger stabilen Erzeugnissen, die zum Ausbluten neigen. Ein Ansatz mit Naturparaffin unbekannter Herkunft führte zu einer unbedingenden Salbe aus der sich Paraffin kristallin ausschied. Am 23.11.45 erhielt Dr. E. Lönne, Homberg, je ein 1 kg Muster Kunstvaselin obiger Zusammensetzung hergestellt unter Verwendung von gebleichtem bzw. ungebleichtem Paraffin.

IV. Esbonfraktionierung

Zwecks Weiterverarbeitung zu Kondensationsprodukten mit Naphtalin sollten aus Esbon die einzelnen Kohlenwasserstofffraktionen durch Destillation abgetrennt werden. Die Destillation wurde mittels einer Füllkörperkolonne mit vollständiger Kondensation durchgeführt. Durch zweimalige Destillation wurden die C<sub>10</sub> und C<sub>11</sub> Fraktion mit einem Siedeintervall von ca. 5° erhalten.

V.) Schmierölkondensation

Ein von der Firma Stockhausen u. Cie, Krefeld, unter der Bezeichnung "Mineralöl 4626" erhaltenes Produkt wurde chloriert (15 g Cl auf 100 g Öl, entsprechend einem Chlorgehalt von ca. 13 %). Das chlorierte Produkt wurde mit Nalan nach Art der Schmierölkondensation umgesetzt. Die Firma Stockhausen erhielt am 10.12.45 ein Muster des aufgearbeiteten Reaktionsproduktes.

*W. Lönne*

für den Monat N o v e m b e r 1945

I Im Rahmen der Darstellung von Benzaldehyd und Benzoesäure aus Toluol wurde parallel zu den laufenden Arbeiten nach dem Gattermannverfahren versucht, durch katalytische Luftoxydation zu brauchbaren Ergebnissen zu gelangen.

Nach Studium der Literatur kamen für diese Reaktion Katalysatoren in Frage, die im Wesentlichen aus den Oxyden der Metalle Eisen, Nickel und Kupfer bestanden. Diese Oxyde waren auf Trägersubstanzen aufgetragen, wie Bimstein, Aktivkohle und Bleicherde. Aber auch die Metalle der 5. und 6. Gruppe haben sich hiernach bewährt, so z.B. Vanadin, Molybdän und Uran, also Metalle, deren Vertigkeit gegenüber Sauerstoff leicht veränderlich ist.

Versuche mit Eisen-, Nickel- und Kupfer-Katalysatoren, deren günstigste Temperatur um  $400^{\circ}$  herum liegen soll, führten jedoch zu keiner befriedigenden Ausbeute an Benzaldehyd. Sie wurden durch Verglühen der Nitrate auf Bimstein hergestellt und kamen allein, sowie in Gemischen zur Anwendung. Die Temperaturen wurden zwischen  $350^{\circ}$  und  $400^{\circ}$  variiert, ebenso das Verhältnis Luft/Toluol. Nur geringe Mengen Benzaldehyd konnten über  $400^{\circ}$  in den Vorlagen nachgewiesen werden. Von den Metallen Vanadin, Molybdän und Uran stand Vanadinsäure zur Verfügung. Versuche mit diesem Katalysator brachten gute Ergebnisse.

Die Herstellung des Kontaktes geschah über das Ammonmetavanadat, welches durch Auflösen von Vanadinsäure in wässrigem Ammoniak erhalten wurde. Diese Verbindung wurde durch Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbad im  $\text{CO}_2$ -Strom auf Bimstein niedergeschlagen. Bei  $270^{\circ}$  wurde dann im Luftstrom zu  $\text{V}_2\text{O}_5$  oxydiert.

In einer ganzen Serie von Versuchen wurden dann durch Variation der Reaktionsbedingungen die günstigsten Voraussetzungen für die Darstellung von Benzaldehyd und Benzoesäure ermittelt.

1). Bei einem Gemisch Toluol/Luft = 1 : 25 wurden bei  $380^{\circ}$  34 % Benzoesäure und 12 % Benzaldehyd bez. auf verbrauchtes Toluol erhalten. Der Kontakt bestand aus 5 %  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

- 2) Bei Erhöhung des Luftüberschusses erhöht sich die Ausbeute an Säure auf Kosten des Aldehyds.

Toluol/Luft = 1 : 50	} Ausbeute:	40 % Benzoesäure 5 % Benzaldehyd
Kontakt 5 % $V_2O_5$		
t = 380°		

- 3) Bei niederen Kontaktkonzentrationen werden zwar höhere Ausbeuten erhalten, aber dazu sind auch höhere Temperaturen erforderlich.

a) Toluol/Luft = 1 : 50	} Ausbeute:	30 % Benzoesäure 2 % Aldehyd
Kontakt 2 % $V_2O_5$		
t = 380°		

b) Toluol/Luft = 1 : 50	} Ausbeute:	45 % Benzoesäure 7 % Aldehyd
Kontakt 2 % $V_2O_5$		
t = 400°		

c) Toluol/Luft = 1 : 50	} Ausbeute:	42 % Benzoesäure - Aldehyd
Kontakt 1 % $V_2O_5$		
t = 400°		

Eine Erhöhung der Temperatur auf 450° verringerte die Ausbeute wegen zu starker Oxydation erheblich. ( $H_2O$  Bildung) Versuche mit Aktivkohle als Trägersubstanz hatten keinen Erfolg, da Aktivkohle bei 400° im Luftstrom stark sintert.

Auf Grund dieser Ergebnisse kann gesagt werden, daß sich für die Darstellung von Benzoesäure und Benzaldehyd durch katalytische Luftoxydation ein Vanadinkontakt am besten eignet, der aus Ammonmetavanadat durch Oxydation mit Luft zu  $V_2O_5$  unterhalb 300° dargestellt wird und auf Bimstein aufgetragen ist. Die günstigste Reaktionstemperatur liegt zwischen 380° und 400°, das günstigste Reaktionsgemisch beim Verhältnis Toluol/Luft = 1 : 25 und darüber. Die Kontaktkonzentrationen können 1 - 5 % betragen. Bei niederen Konzentrationen sind höhere Temperaturen zweckmäßig.

Bei allen Versuchen traten keine Explosionen auf. Die Explosionsgrenzen für Toluol-Luft-Gemische liegen zwischen:

1,27 % Toluol als untere Grenze

7,0 % Toluol als obere Grenze.

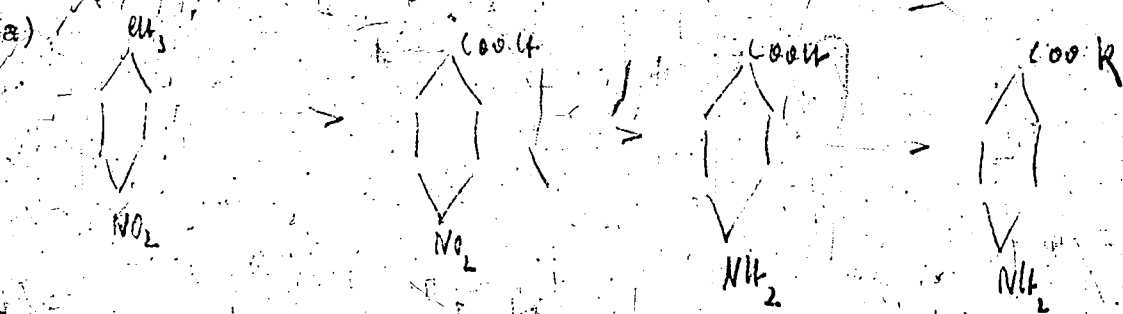


II Darstellung von Anästhesin aus Toluol.

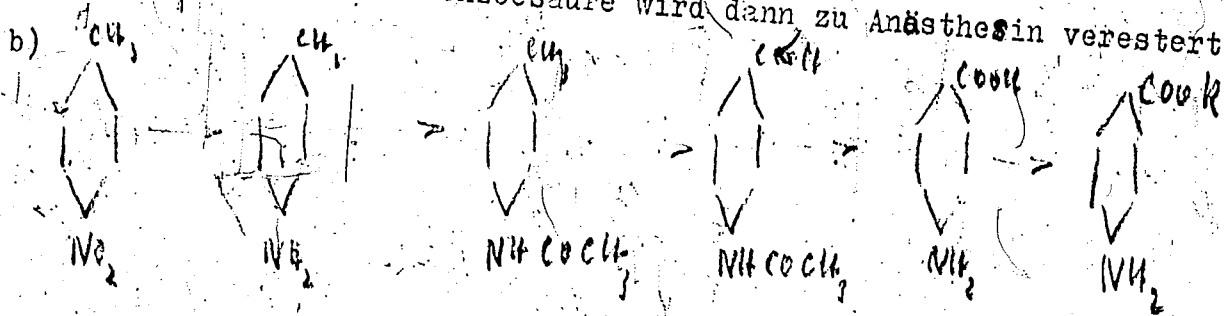
Die erste Reaktionsstufe ist immer eine Nitrierung des Toluols. Dabei wurde ein Nitriergemisch von 150 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (66° BÉ) und 100 g HNO<sub>3</sub> (44° BÉ) auf 100 g Toluol zur Anwendung gebracht.

In zwei Ansätzen wurde einmal 90 % Toluolumsatz und dann 100 % Toluolumsatz erzielt. t = 30°. Die geringere Ausbeute e im ersten Versuch lag an einer unzureichenden Rührung des Gemisches. Die Trennung der entstehenden Isomeren soll nun durch Vakuumdestillation in der Jantzenkolonne durchgeführt werden.

Der weitere Verlauf der Synthese kann nun auf zwei verschiedenen Wegen durchgeführt werden.



Man oxydiert p-Nitrotoluol zu p-Nitrobenzoesäure. Diese Operation soll sehr gut verlaufen und mit Chromsäure oder Permanganat gute Ausbeuten geben. Dann wird reduziert zu p-Aminobenzoensäure. Diese Reduktion verläuft analog der Anilindarstellung aus Nitrobenzol mit Fe und HCl. p-Aminobenzoensäure wird dann zu Anästhesin verestert.



Man reduziert zunächst p-Nitrotoluol zu p-Aminotoluol, stellt dann das Acet-p-Toluid dar, oxydiert dann zu p-Acetaminobenzoensäure, die in quantitativer Ausbeute entstehen soll. Mit HCl wird dann die Acetylgruppe abgespalten und die p-Aminobenzoensäure zum Anästhesin verestert.

Welche Methode die günstigere ist soll untersucht werden.

*H. Puyssant*

für den Monat November 1945

3349

I: Benzolchlorierung, abschließende Versuche für die technische Herstellung von Dichlorbenzolen.

a. Laboratoriumsversuche im Rührkolben mit verschiedenen Katalysatoren.

Versuch 2006

Angewandt: 500 g Benzol 80-85°  
1 g  $AlCl_3$ , wasserfrei

7 1/4 Stunden mit 50 l/h bei 45-52° chloriert

Chloraufnahme unvollständig. Neutralisation mit 4 % Kalkhydrat.

Chlorbenzole insgesamt 820 g

Paradichlorbenzol 30,5 %, durch Filtration gewonnen.

flüss. Chlorbenzole 69,5 %

Versuch 2008

Angewandt: 447 g Benzol, 80-85°

15 g  $AlCl_3$ , wasserfrei

4 Stunden mit 70 l/h Chlor bei 40-45° chloriert. Vollständige Chloraufnahme. Neutralisiert mit 3,5 % Kalkhydrat. Bleichungs-

versuch mit 10 g Tonsil; Schwache Farbaufhellung zu hellbraun.

Chlorbenzole insgesamt 370 g, nach den Kalk- und Tonsilbehandlung

760 g

p-Dichlorbenzol 46 %

flüss. Chlorbenzole 54 %

Versuch 2007

Angewandt: 500 g Benzol, 80-85°

15 g  $FeCl_3$ , wasserfrei

3 Stunden mit 100 l/h Chlor bei 30-40° chloriert. Vollständige Chloraufnahme. Mit 3 % Kalkhydrat neutralisiert. Filtrat mit 3 % Tonsil bei 100° 1/2 Stunde gebleicht. Geringe Bleichwirkung.

Chlorbenzole insgesamt 954 g, hiervon 49 g Monochlorbenzol.

Der Rest besteht aus:

p-Dichlorbenzol 55 %

flüss. Chlorbenzole 45 %

Versuch 2009

Angewandt: 500 g Rohbenzol

12 g  $FeCl_3$ , wasserfrei

4 1/2 Stunden sind 70 l/h bei 40-45° chloriert. Chloraufnahme 2 Stunden gut, dann abnehmend.

Gesamt-Chlorbenzole 913 g

Behandlung mit 3 % Kalkhydrat und 1 % Tonsil. Farbe danach noch dunkelbraun. Keine freiwillige Kristallausscheidung bei Zimmertemperatur.

Bei 0° 15 % Kristallmasse abfiltriert, die zum Teil wieder flüssig wurde.

Ergebnis der Versuche 2006 bis 2009

Geringe Chloridmengen (0,2 %) sind unzureichend, größere Mengen (3 %) bringen die p-Dichlorbenzolausbeute wie im Beilstein V. 1922 S. - 203 angegeben. FeCl<sub>3</sub> scheint dem AlCl<sub>3</sub> hierbei überlegen zu sein. Mit Rohbenzol sind brauchbare Ergebnisse kaum zu erzielen.

b. Benzolchlorierung im Zylinder

Versuchsordnung: Glaszylinder 450 mm Höhe, 40 mm l.w.

Versuch 2010:

Angewandt: 250 g Benzol, 80-85°  
7,5 g FeCl<sub>3</sub>, wasserfrei

1/2 Stunden mit 60 l/h bei 30 - 40° chloriert. Chloraufnahme sehr gut. Farbe nach der Behandlung mit 2 % Kalkhydrat rotbraun.

Gesamt - Chlorbenzole 470 g, D<sup>40°</sup> = 1,32

p-Dichlorbenzol 42 %

flüssige Chlorbenzole 58 %, D<sup>20°</sup> = 1,398

Versuch 2011:

Angewandt: 250g Benzol, 80-85°  
10 g Eisendrehspäne, frisch

2 1/2 Stunden mit 60 l/h bei 30 - 40° chloriert. Anfangs schlecht. Nach 1/2 Stunde gut.

Chlorbenzole, insgesamt 480 g, D<sup>40°</sup> = 1,366

Neutralisation mit 2 % Kalkhydrat. Farbe dunkel rotbraun.

p-Dichlorbenzol 31 %

flüss. Chlorbenzole 69 %, D<sup>20°</sup> = 1,393

Versuch 2012:

Angewandt: 250 g Benzol, 80-85°  
10 g Eisendrehspäne, gebraucht (im Versuch 2011)  
2 g frische Eisendrehspäne

2 Stunden mit 70-80 l/h bei 35 - 40° chloriert.

Chlorbenzol insgesamt 465 g, D<sup>40°</sup> = 1,332

Farbe hellrotbraun, klar. Mit 2 % Kalkhydrat neutralisiert.

p-Dichlorbenzol 42,5 %

flüss. Chlorbenzole 57,5 %, D<sup>20°</sup> = 1,378

Versuch 2013:

Angewandt: 250 g Benzol, 80-85°  
11 g gebrauchte Eisendrehspäne aus 2012  
39 g frische

} Turm ganz  
mit Dreh-  
spänen ge-  
füllt.

2 Stunden mit 70-80 l/h bei 35 - 40° chloriert.  
Chlorbenzol insgesamt 490 g,  $D^{40^\circ} = 1,360$ , hell-rotbraun.  
Neutralisiert mit 2 % Kalkhydrat.

p-Dichlorbenzol 46 %

flüss. Chlorbenzole 54 %  $D^{20} = 1,415$

Versuch 2014:

Angewandt: 250 g Benzol, 80-85°  
50 g gebrauchte Eisendrehspäne

2 Stunden mit 70 - 80 l/h bei 55 - 60° chloriert.

Chlorbenzole insgesamt 510 g,  $D^{40^\circ} = 1,329$

p-Dichlorbenzol 44 %

flüss. Chlorbenzole 56 %,  $D^{20} = 1,434$

Versuch 2015:

Angewandt: 250 g Benzol, 80-85°

50g gebrauchte Eisendrehspäne aus 2014

2,5 Stunden mit 50 l/h bei 25-30° chloriert.

Chlorbenzole insgesamt 452 g,

p-Dichlorbenzol 61 %

flüss. Chlorbenzole 39 %  $D^{20} = 1,282$

Ergebnis der Versuche 2010 - 2015 über Chlorierung im Zylinder:

Chlorierung im Zylinder ohne Rühren ist mit Erfolg durchführbar. Als Katalysator sind Chloride nicht erforderlich. Die Anwendung von Eisendrehspänen selbst bei nur teilweiser Füllung der Flüssigkeitssäule damit katalysiert die Chlorierung störungsfrei und bewirkt gute Ausbeuten an p-Dichlorbenzol. Zweckmäßigerweise werden bereits gebrauchte Drehspäne mitverwendet. Die Chlorierungstemperatur spielt innerhalb der Grenzen 30-60° keine sichtbare Rolle. Wesentlich für die Ausbeutesteigerung an p-Dichlorbenzol ist, Überchlorierung auf jeden Fall zu vermeiden, wie der Versuch 2015 im Vergleich zu den vorhergehenden ausweist.

Bei der technischen Chlorierung kann Benzol bzw. Monochlorbenzol (Sdp. 132°) aus dem Rührgefäß nach der Neutralisation vor dem Filtrieren durch Destillation wiedergewonnen werden, weil die p-Dichlorbenzole bei 173 - 179° sieden. Hierdurch wird der Anteil der flüssigen Gemengteile beim Auskristallisieren des p-Dichlorbenzols vermindert und damit die Ausbeute an freiwillig sich abscheidenden p-Dichlorbenzol erhöht. Die tatsächliche Ausbeute an p-Dichlorbenzol durch fraktionierte Destillation wurde in den vorstehenden Versuchen nicht bestimmt. Für die Befreiung des durch Kristallisation bei etwa +10° abgeschiedenen p-Dichlorbenzols von den flüssigen Isomeren hat sich das Abdecken mit Benzol als brauchbar erwiesen.

*R. K. Hermann*

Ka

3352

für die Zeit von April - Oktober 1945

- I. Auswertung und Zusammenschrift meiner experimentell abgeschlossenen Dissertation. (April - Mai 1945)
- II. Im Zusammenhang mit den erzielten Isomerisierungsergebnissen wurden Versuche <sup>zur Darstellung</sup> von Chlorolefinen durch katalytische HCl - Abspaltung aus Propandichloriden, insbesondere aus 1,2-Dichlorpropan. Dabei wurde vor allem die Darstellung von Allylchlorid in Betracht gezogen.

Als Katalysator kam das für HCl Abspaltungen besonders gut geeignete  $ZnCl_2$  zur Anwendung, welches auf Bimstein, bzw. Aktivkohle als Kontaktträger aufgetragen war. Die Versuche wurden in der Gasphase durchgeführt, wobei die Verdampfungstemperatur auf Grund der Erfahrungen aus früher durchgeführten Isomerisierungsversuchen auf  $10^\circ$  unter Siedepunkt gehalten wurde. Als Trägergas diente Stickstoff bzw.  $CO_2$  und zwar im allgemeinen mit Strömungsgeschwindigkeiten von 30 Ltr./h. Unter diesen Versuchsbedingungen war ein Durchsatz von 100 cm<sup>3</sup> Propandichlorid in 10 Stunden gewährleistet. Die kondensierbaren Anteile wurden in Vorlagen ausgeföhrt, die gasförmigen Produkte in A-Kohle adsorbiert und die entstehende HCl mit Wasser ausgewaschen. Der Einsatz betrug jedesmal 100 g Propandichlorid.

- 1.) Versuche mit  $ZnCl_2$  auf Bimstein und 1,2 - Dichlorpropan.
  - a) Bei  $300^\circ$  betrug die HCl-Abspaltung 52 g, das sind 82% der theoretisch möglichen Menge. Die entstandene Gasmenge wurde mit 2300 cm<sup>3</sup> ermittelt. Von den 30 g kondensierten und aus A-Kohle abgeblasenen Anteilen bestanden 50% aus  $\alpha$ -Chlorpropylen und 50% aus nicht umgesetztem 1,2-Dichlorpropan, hiervon waren geringe Anteile in 1,2 und 1,1-Dichlorpropan isomerisiert.
  - b) Bei  $290^\circ$  wurden 40 g HCl abgepalten und 1550 cm<sup>3</sup> Gas aufgefangen. Von den 28 g flüssigen Endprodukten bestanden 30% aus  $\alpha$ -Chlorpropylen und 70% aus einem Gemisch von Propandichloriden, überwiegend 1,2 Dichlorpropan. (Siehe Isomerisation in der Gasphase mit  $ZnCl_2$  in meiner Dissertation)

c) 280° verringerte weiterhin die Ausbeute an Chlorolefinen. 32 g HCl wurden abgespalten und 1200 cm<sup>3</sup> Gas aufgefangen; 15% der flüssigen Endprodukte bestanden aus α-Chlorpropylen.

2.) Versuche mit ZnCl<sub>2</sub> auf Aktivkohle und 1,2 Dichlorpropan.

Mit Aktivkohle als Trägersubstanz konnten bei tieferen Temperaturen die gleichen Versuchsergebnisse erzielt werden.

a) Bei 250° wurden 42 g flüssige Endprodukte erhalten, wovon 27% aus α-Chlorpropylen bestanden. Die abgespaltene HCl-Menge betrug 38 g . 1450 cm<sup>3</sup> Gas wurden aufgefangen.

b) Bei 200° betrug die abgespaltene HCl-Menge nur noch 7,2 g bei einer Gasmenge von 570 cm<sup>3</sup>. Dementsprechend war die Ausbeute an Chlorolefinen sehr gering nämlich 5% der gebildeten 80 g kondensierter Produkte. 95% waren nicht umgesetztes 1,2 Dichlorpropan.

c) Oberhalb 280° trat weitgehende Olefinbildung und Polymerisation ein.

3.) Versuche mit CO<sub>2</sub> als Trägergas lieferten praktisch die gleichen Ergebnisse wie Stickstoff.

4.) 2,2 Dichlorpropan polymerisierte vorwiegend bei Temperaturen oberhalb 250°. Unterhalb dieser Temperatur entstand unter den oben geschilderten Bedingungen in geringen Mengen α-Chlorpropylen.

Allylchlorid wurde in keinem Fall gefunden.

III. In Ergänzung meiner Dissertation und zur genaueren Identifizierung der Dichlorpropane wurden von diesen Produkten phys.chem. Messungen durchgeführt, vor allem die Bestimmung der Molekularrefraktion mit dem Refraktometer. Zur Eichung des Refraktometers diente α-Bromnaphthalin, Anilin, Buttersäure, Nitrobenzol, Benzaldehyd und Methylcyclohexan. Unter Berücksichtigung des mit Hilfe dieser reinsten Eich-Substanzen ermittelten Fehlers wurden folgende Werte gefunden:

	$n_D^{20}$
1,1 Dichlorpropan:	1,4288
1,2 " "	1,4392
1,3 " "	1,4510
2,2 " "	1,4099

Im Anschluß an diese Messungen wurden einige Änderungen und eine Neuschrift des ersten Teils meiner Arbeit nach Maßgabe besonderer Gesichtspunkte durchgeführt. Damit wurde der experimentelle Teil meiner Arbeit abgeschlossen.

IV. In Anlehnung an ehemals durchgeführte Veresterungs-Versuche an mit Propylchlorid mit Natriumacetat wurden diese Versuche mit Propan- und Butanmonochloriden wieder aufgenommen. Geringe Mengen Propylchlorid wurden aus Propylalkohol hergestellt. Dabei zeigte sich, daß die Veresterung mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure auf Schwierigkeiten stößt, da das als H<sub>2</sub>O-Entziehungsmittel und Katalysator zugesetzte ZnCl<sub>2</sub> eine sekundäre HCl-Abspaltung katalysiert, wobei in erheblichen Mengen Propylen entsteht. Die Anwendung von Thionylchlorid bewährte sich dagegen besser. Mit diesen Chlorierungsmitteln wurden 70% Propylchlorid erhalten.

Die ersten Versuche mit Propylchlorid zeigten <sup>den</sup> günstigen <sup>Einfluss</sup> Anschluß eines Zusatzes von Eisessig als Lösungsmittel für Na-Acetat.

- 1.) Bei 180° wurden ohne Eisessig 5% Rohester erhalten. 91% Propylchlorid waren nicht umgesetzt. Die entstandene Gasmenge betrug 1,2 Ltr.
- 2.) Bei 200° stieg die Esterausbeute unter sonst gleichen Bedingungen auf 55%. 5% Propylchlorid wurden zurückerhalten, dagegen betrug die Gasmenge 9,8 Ltr. im wesentlichen bestehend aus Propylen.
- 3.) Durch Zusatz von Eisessig konnte bei 170° die Rohesterausbeute auf 80% gesteigert werden bei nur 0,3 Ltr. Gasanfall. 6,9% Propylchlorid waren nicht umgesetzt.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurden die folgenden Veresterungsversuche von Butylchlorid nur in Gegenwart von Eisessig durchgeführt.

1.) t = 180°; Versuchsdauer 8 Stunden

Rohester: 81,5%

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl zurück: —

Gasmenge:	10,1 Ltr.	} 75,5% C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> 8,5% KW.
-----------	-----------	---------------------------------------------------

Cl<sub>2</sub>-Bilanz: 95,5% C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Bilanz: 88,5%

