

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943
(RGBl II S.150)

Dr. Roeder

DEUTSCHES REICH

AUSGEGEBEN AM
15. JUNI 1944



001116

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 746 888

KLASSE 12 o GRUPPE 2 01

N 44140 IV d/12 o

* William E. Vaughan in San Francisco
und Frederick Farlow Rust in Berkeley, Kalif., V. St. A.,
sind als Erfinder genannt worden *

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij in Den Haag, Niederlande
Verfahren zum Chlorieren von Kohlenwasserstoffen

Patentiert im Deutschen Reich vom 17. August 1940 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 20. Januar 1944

Die Priorität der Anmeldungen in den Vereinigten Staaten von Amerika vom 2. und 30. September 1939
ist in Anspruch genommen

Die Erfindung bezieht sich auf die Chlorierung gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffe, wobei im letzteren Fall Substitution und Addition oder nur eine von beiden Reaktionen eintreten kann.

Es ist bereits bekannt, die Halogenierung von Kohlenwasserstoffen durch die Anwesenheit organischer Peroxyde zu beschleunigen.

Gemäß der Erfindung erfolgt die Chlorierung in Gegenwart von Verbindungen, die in Form freier Radikale vorliegen oder unter den Halogenierungsbedingungen freie Radikale liefern.

Die freien Radikale stellen elektrisch neutrale Moleküle dar, die ein unpaariges Elektron aufweisen und ein ungesättigtes Verhalten zeigen. Diese Eigenschaften unterscheiden

den diese freien Radikale von den Ionen (wie sie durch Ionisation gewisser Salze oder durch elektrische Entladungen in Gasen erhalten werden).

Die Anwesenheit der freien Radikale ermöglicht die Durchführung der Chlorierung in flüssiger oder in der Dampfphase bei Temperaturen, die wesentlich unter 200 oder 225° liegen, bei denen bisher eine thermische Chlorierung möglich war.

Als Ausgangsmaterial können gesättigte Kohlenwasserstoffe aliphatischer Natur mit geraden oder verzweigten Ketten oder auch alicyclische oder teilweise halogenierte Kohlenwasserstoffe verwendet werden; die Verbindungen können auch aromatische oder andere Radikale enthalten.

Als Katalysatoren kommen die metallorganischen Verbindungen, Azoverbindungen und freie organische Radikale in Betracht.

Beispiele von freien Radikalen sind die Triärylmethyle von der Art des Triphenylmethyls, Trialkylmethyle von der Art des Triäthylmethyls sowie Verbindungen mit zweiwertigem, und vierwertigem Stickstoff und einwertigem Sauerstoff oder Schwefel.

Eine ausführliche Aufzählung der freien organischen Radikale ist in »Organic Chemistry — An Advanced Treatise« von G. Gilman und anderen, Ausgabe 1938, Band I, S. 489 bis 541, enthalten.

Von den Azoverbindungen seien neben Azomethan, das sich thermisch, photochemisch oder katalytisch unter Bildung freier Radikale zersetzt, Azobenzol, Diazomethan, Azodiisopropan, Azoisopropan usw. genannt.

Als metallorganische Verbindungen kommen Tetraäthylblei, Tetramethylblei, Tetraphenylblei, Tetraäthylzinn, Dimethyldiäthylzinn, Tetramethylzinn, Trimethyläthylzinn, Tetraäthylgermanium, Diphenylgermanium, zwei- und dreiwertige zinnorganische Verbindungen der aliphatischen und aromatischen Reihen, wie Triphenylzinn und Diäthylzinn, bleiorganische Verbindungen, die zwei- und dreiwertiges Blei enthalten, u. dgl. in Betracht. Auch Dimethylcadmium, Dipropylcadmium, Trimethylantimon, Trimethylwismut, Triphenylwismut, Tetraphenylchrom und ähnliche Verbindungen können als Katalysatoren für die Chlorierung der gesättigten organischen Verbindungen gemäß dem vorliegenden Verfahren verwendet werden.

Beispiel 1

Gasförmiges Äthan wurde zunächst durch ein auf 0° gehaltenes Bad von Tetraäthylblei geleitet. Das Äthan wurde so mit Tetraäthylblei gesättigt und dann mit einer Geschwindigkeit von 100 ccm/Min. zusammen mit 50 ccm/Min. Chlor und 150 ccm/Min. Stickstoff durch eine auf 132° gehaltene Reaktionszone geführt. Die Konzentration des Tetraäthylbleies betrug etwa 0,002 Molprozent, berechnet auf das gesamte Gasgemisch. Der Stickstoff wurde lediglich als Verdünnungsmittel zur Verhinderung der Bildung von Polychloriden verwendet. Eine Analyse der ausströmenden Gase ergab, daß 95% des Chlors verbraucht waren, wobei das erhaltene Umsetzungsprodukt aus 80 Molprozent Äthylchlorid und 20 Molprozent höheren Chloriden, vorwiegend 1,1-Dichloräthan, bestand.

Wenn das gleiche Gemisch aus Äthan, Chlor und Stickstoff ohne vorhergehende Berührung mit Tetraäthylblei bei der vorerwähnten Geschwindigkeit und der gleichen Temperatur durch die Reaktionszone geleitet wurde, zeigte

die Analyse, daß keinerlei Reaktion zwischen dem Äthan und dem Chlor eingetreten war. Ein anderer Versuch ergab, daß zur Erzielung des gleichen Umsetzungsgrades durch thermische nicht katalytische Chlorierung die Temperatur auf etwa 290° erhöht werden mußte.

Beispiel 2

Ein Gemisch aus Propan und Chlor wurde mit einem Gemisch aus Kohlendioxyd (bei 0° mit Tetraäthylblei gesättigt) und Stickstoff verdünnt und durch eine Reaktionszone geführt mit einer Geschwindigkeit von 50 ccm/Min. Chlor, 100 ccm/Min. Propan, 100 ccm/Min. Kohlendioxyd und 50 ccm/Min. Stickstoff. Das so erhaltene Gemisch, das etwa 0,002 Molprozent des Katalysators enthielt, wurde dann mit einer Geschwindigkeit von 300 ccm/Min. durch die Reaktionszone geleitet, in der eine Temperatur von 136 bis 140° aufrechterhalten wurde. Eine Analyse ergab, daß mehr als 95% des Chlors in Reaktion traten, wobei das Umsetzungsprodukt folgende Zusammensetzung aufwies:

Isopropylchlorid	33 Molprozent
n-Propylchlorid	43
Dichlorpropan	24

Wenn die Reaktionskomponenten kein Tetraäthylblei enthielten, trat keine Reaktion ein.

Beispiel 3

Ein Strom von gasförmigem Kohlendioxyd wurde mit einer Geschwindigkeit von 15 ccm/Min. durch Tetraäthylblei bei 25° geleitet. Der so mit der metallorganischen Verbindung gesättigte Strom wurde dann vermischt mit Zyklopentan, Chlor und Stickstoff im Verhältnis von 15 ccm/Min. CO₂, 100 ccm/Min. Zyklopentan, 50 ccm/Min. Chlor und 135 ccm/Min. Stickstoff. Das dampfförmige Gemisch wurde dann durch ein Reaktionsrohr geführt, in dem die verdünnten Reaktionskomponenten auf 155° erhitzt wurden. Eine Analyse ergab, daß mehr als 95% des Chlors hauptsächlich unter Bildung von Zyklopentylchlorid reagierte. Wenn dagegen eine Umsetzung in dem angegebenen Gemisch bei der gleichen Temperatur und unter den gleichen Bedingungen, aber in Abwesenheit von Tetraäthylbleikatalysator versucht wurde, enthielten die ausströmenden Gase das gesamte Chlor in nicht umgesetzter Form.

Beispiel 4

Chlor wurde mit einer Geschwindigkeit von 50 ccm/Min. in 100 ccm/Min. sauerstofffrei gemischtes Normalpentan eingeleitet. Gleichzeitig wurde ein Strom von n-Pentan, das nicht mehr als 0,00003 Mol/ccm Triphenylmethyl enthielt, dem Normalpentan im Reak-

tionsgefäß mit einer Geschwindigkeit von $1\frac{1}{2}$ ccm/Min. zugeführt. Die Reaktion wurde bei Zimmertemperatur in der flüssigen Phase in Abwesenheit von Licht und während eines Zeitraumes von 22 Minuten durchgeführt. Bei diesen Bedingungen trat das gesamte eingeführte Chlor mit dem n-Pentan in Reaktion. Wurde dagegen versucht, die Reaktion in Abwesenheit der organischen freien Radikale durchzuführen, so war die Lösung nach 22 Minuten durch aufgelöstes, nicht umgesetztes Chlor gelb gefärbt. Die austretenden Gase aus beiden Versuchen wurden jedesmal während der letzten 3 Minuten durch Kaliumjodidlösung geleitet. Bei Anwendung des Triphenylmethylkatalysators wurden nur 0,6 ccm einer $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung zur Titration des in den ausströmenden Gasen vorhandenen nicht umgesetzten Chlors verbraucht, während im anderen Fall 48,4 ccm der gleichen Thiosulfatlösung erforderlich waren. Ebenso wurde mit geringen Mengen Azomethan bei Temperaturen unter 200° eine Umsetzung zwischen n-Butan und Chlor bewirkt, während in Abwesenheit dieses Katalysators keine Reaktion eintrat. Die Beispiele zeigen, daß vorzügliche Ergebnisse erhalten werden, wenn die Katalysatorkonzentration nur 0,002 Molprozent, berechnet auf die Gesamtmenge der verwendeten verdünnten Reaktionsteilnehmer, beträgt. Im allgemeinen genügen für die Umsetzung Katalysatormengen von etwa 0,001 Molprozent bis etwa 0,005 Molprozent. Ein Chlorüberschuß ist zu vermeiden, da solche Überschüsse zur Bildung hochhalogenierter Erzeugnisse führen; ein Überschuß der zu halogenierenden Verbindung ist dagegen oft vorteilhaft.

Das Verfahren gemäß der Erfindung eignet sich auch zur Chlorierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

Die Anwesenheit der freien Radikale ermöglicht die Chlorierung der ungesättigten Verbindungen in der Dampfphase unterhalb von 175 bis 200° . Als Ausgangsmaterial kommen primäre, sekundäre und tertiäre Olefine in Betracht, wobei selbst die tertiären Olefine in Halogenadditionsprodukte umgewandelt werden können. Außerdem können halogenierte Olefine mit geraden oder verzweigten Ketten, weiterhin cyclische olefinische Verbindungen von sekundärem Charakter und ihre Halogen-substitutionsprodukte, wie Zyklobuten, Zyklopenten, Zylohexen, Zyloheptene u. dgl., gemäß der Erfindung chloriert werden. Die Ausgangsstoffe können auch aromatische Radikale enthalten, z. B. 1-Phenylpropen-2.

Bei Anwendung ungesättigter organischer Verbindungen von primärem Charakter, wie Äthylen oder dessen Halogenderivaten, be-

günstigen die freien Radikale eine Halogenaddition bei Temperaturen, bei denen ohne Katalysator keine Halogenierung herbeigeführt werden kann. Bei ungesättigten organischen Verbindungen von sekundärem Charakter begünstigt die Anwesenheit der organischen freien Radikale sowohl Substitutions- als auch Additionsreaktionen.

Beispiel 5

Ein gasförmiges Gemisch aus mit Tetraäthylblei bei 0° gesättigtem Äthylen, Chlor und Stickstoff wurde im Dunkeln umgesetzt. Das verdünnte Reaktionsgemisch wurde durch eine vollständig aus Glas bestehende Reaktionszone mit einer Geschwindigkeit von 100 ccm/Min. Äthylen, 50 ccm/Min. Chlor und 150 ccm/Min. Stickstoff geleitet.

Die Tetraäthylbleikonzentration betrug etwa 0,002 Molprozent, berechnet auf das gesamte Gasgemisch. Der Stickstoff wurde lediglich als Verdünnungsmittel verwendet.

Es wurden zwei Versuche unter den vorstehend angegebenen Bedingungen durchgeführt. Im ersten Versuch wurde die Temperatur in der Reaktionszone auf 110° gehalten, im zweiten Versuch betrug die Temperatur 132° . Eine Analyse der ausströmenden Gase ergab, daß im ersten Versuch 16,4% des Chlors verbraucht wurden, während bei der höheren Temperatur von 132° 23,3% Chlor umgesetzt wurden. In beiden Fällen reagierte das Halogen nur durch Addition, so daß keine Halogensubstitutionsprodukte in den Reaktionserzeugnissen feststellbar waren. In Parallelversuchen, aber bei Abwesenheit von Tetraäthylblei trat keine Umsetzung zwischen dem Äthylen und dem Chlor ein. Es konnte keine Reaktion festgestellt werden, bis das Gemisch in der Reaktionszone auf eine Temperatur von etwa 225° erhitzt wurde.

Beispiel 6

a) Ein Gemisch aus Chlor, Propylen und Stickstoff in einem Raumverhältnis von 1:2:3 wurde bei 210° und bei einer Gesamtgeschwindigkeit von etwa 300 ccm/Min. durch eine Reaktionskammer geleitet. Es wurde versucht, die Reaktion im Dunkeln und ohne Anwendung irgendeines die Reaktion fördernden Katalysators durchzuführen. Eine Analyse der ausströmenden Gase des Reaktionsproduktes ergab, daß weniger als etwa 5% des Chlors mit dem Propylen reagieren, etwa 3% durch Chloraddition und der Rest durch Chlorsubstitution.

b) Ein Gemisch aus Propylen und Chlor wurde mit einem Gemisch aus Kohlendioxid und Stickstoff verdünnt und durch eine Reaktionszone geleitet mit einer Geschwindigkeit von 100 ccm/Min. Propylen 50 ccm/Min.

Chlor, 50 ccm/Min. Stickstoff und 100 ccm/Min. Kohlendioxyd. Vor dem Vermischen wurde das Kohlendioxyd bei 0° mit Tetraäthylblei gesättigt. Die Katalysatorkonzentration in dem Gesamtgemisch war etwa 9,002 Molprozent. Das Reaktionsgefäß war dasselbe wie das für die Chlorierung von Propylen nach Beispiel VIa verwendete, so daß die Verweilzeit des verdünnten Chlor-Propylen-Gemisches in beiden Versuchsreihen die gleiche war.

Es wurden drei Einzelversuche durchgeführt: der erste bei etwa 133°, der zweite bei etwa 158° und der dritte bei etwa 196°. Die ausströmenden Gase und die Umsetzungsprodukte wurden analysiert. Die Ergebnisse waren folgende:

Reaktionstemperatur	Reagierendes Chlor	
	durch Substitution %	durch Addition %
133°	25,3	51,0
158°	28,2	51,8
196°	36,1	47,9

Die Anwesenheit der organischen freien Radikale erhöhte stark den Prozentsatz an Chlor, das durch Substitution reagiert. Es ist also möglich, Propylen und ähnliche sekundäre Olefine unter Erzeugung von Allylchlorid und seinen Homologen bei Temperaturen zu chlorieren, die wesentlich niedriger liegen als die bisher dafür erforderlichen Temperaturen.

Das vorliegende Verfahren ist nicht auf die Anwendung tiefer Temperaturen beschränkt, vielmehr kann man die katalytische Reaktion gemäß der Erfindung auch bei den gleichen Temperaturen durchführen, die bisher für die thermische Halogenierung verwendet worden sind, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich erhöht wird.

Das Verfahren gemäß der Erfindung eignet sich in gleicher Weise auch für die Bromie-

rung der genannten Ausgangsstoffe. Anstatt freies Chlor kann man auch Sulfurylchlorid, Nitrosylchlorid usw. anwenden.

Im allgemeinen wird die hier beschriebene Halogenierungsreaktion bei Atmosphärendruck ausgeführt, doch kann die Anwendung von Über- oder Unterdruck manchmal vorteilhaft sein.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zum Chlorieren von Kohlenwasserstoffen oder deren teilweise halogenierten Derivaten in Anwesenheit eines die Chlorierung fördernden Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren metallorganische Verbindungen oder Azoverbindungen, die unter den Arbeitsbedingungen organische freie Radikale zu liefern vermögen, oder freie organische Radikale verwendet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man gesättigte aliphatische oder alicyclische Kohlenwasserstoffe bei Temperaturen unter 225° mit Chlor umsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ungesättigte Kohlenwasserstoffe, insbesondere solche mit einer olefinischen Bindung, zwischen zwei nicht tertiären Kohlenstoffatomen von aliphatischem Charakter bei Temperaturen unter 200° mit Chlor umgesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator eine metallorganische Verbindung, wie Tetraäthylblei, in einer Konzentration nicht über etwa 0,005 Molprozent, berechnet auf das der Halogenierung unterworfenen Gemisch, verwendet wird.

Zur Abgrenzung des Anmeldungsgegenstandes vom Stand der Technik ist im Erteilungsverfahren folgende Druckschrift in Betracht gezogen worden:

Chemisches Zentralblatt (1939), Band II, S. 3047.