

3-Oxy-phloretin (V), $C_{15}H_{14}O_6$ (290.11): 0.1367 g wasserfreies 3-Oxy-*p*-phlorrhizin werden mit 15 ccm 1-proz. Salzsäure 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach 12-stdg. Stehenlassen im Eisschrank kristallisiert das Aglykon aus. Erhalten 0.63 g = 46.1% (Theorie 47.9%). Nach 2-maligem Umlösen aus heißem, verdünntem Alkohol erhält man stäbchenförmige Krystalle vom Schmp. 224°.

Der Wissenschaftlichen Gesellschaft Széchényi danken wir bestens für die Bereitstellung von Mitteln.

179. Ion Gavát: Anlagerung und Substitution des Chlors bei Olefinen.

[Aus d. Chem. Analysen-Laborat. d. Techn. Hochschule Bukarest.]

(Eingegangen am 2. September 1943.)

Die Chlorierung von reinen Olefinen sowie von technischen Gasen, welche Olefine enthalten, ist vielfach untersucht worden im Hinblick auf eine vollkommene Ausschaltung der Substitution, welche höhere Chlorierungsprodukte ergibt. Letztere sind weniger wichtig als die, welche durch Anlagerung entstehen.

Von den Olefinen wurde das Äthylen am meisten untersucht mit dem Ergebnis, daß ohne Katalysator die Temperatur sehr tief gehalten werden muß, um die Substitution zu vermeiden.

Auf diese Weise stellen H. Bahr und H. Zieler¹⁾ reines Dichloräthan aus Chlor und Äthylen bei -25° her. Bei Erhöhung der Temperatur ist die Anlagerung von Substitution begleitet; bei 20° bilden sich ungefähr 90 % höhere Chlorierungsprodukte. Desgleichen erhielt Albert Maier²⁾, indem er Chlor und Äthylen durch eine auf -30° abgekühlte Düse führte, Dichloräthan mit 90 % Ausbeute. Bei der Untersuchung der Reaktion bei tieferen Temperaturen stellte er fest, daß diese leicht bis -70° erfolgt. H. I. Waterman, J. J. Leendertse und P. J. G. Colthoff³⁾ bereiteten Dichloräthan bei -78° .

Katalysatoren begünstigen die Reaktion selbst bei höheren Temperaturen, die man gewöhnlich schon durch die Reaktionswärme erreicht. Th. Goldschmidt A.-G.⁴⁾ stellen Dichloräthan aus Gasen her, die nur 2—3 % Äthylen enthalten und über Eisen-, Kupfer- und Antimonchloride mit Chlor bei Temperaturen bis zu 120° geleitet werden. Die I. G. Farbenindustrie A.-G.⁵⁾ stellt Dichloräthan, -propan, -butan aus Crakgasen dar, die bei einem Druck von 10 Atü mit Chlor über Titanchlorid (Lösungsmittel Pentachloräthan) geführt werden. Die Gase enthalten über 50 % Methan und höhere gesättigte Kohlenwasserstoffe. J. Mamedalijew und G. Mamedalijew⁶⁾ finden, daß durch Chlorieren von Äthylen in einem Lösungsmittel die Substitution sich durch die Bildung von Tri- bis Hexachloräthanen rascher vollzieht. Die Substitution kann durch niedrigere Temperatur herabgesetzt werden, jedoch selbst bei -10° werden 12—15 % Chlor durch die Bildung von höheren Chlorierungsprodukten verbraucht. Ohne Lösungsmittel erzielen sie im Gaszustand bei 30 — 50° und in einem Metall-Apparat Dichloräthan mit 90—95 % Ausbeute. Die Shell Development Co.⁷⁾ chloriert Olefine bei 20 — 120° in Gegenwart von Calciumchlorid, das auch andere Metallhalogenide enthält, und gewinnt dabei Dichloräthan, -propan, -butan.

Die Herstellungsmethoden von Dichlorpropan und -butan aus den betreffenden Olefinen sind ähnlich den oben beschriebenen, aber die Ausbeute an höheren Chlorierungsprodukten ist größer als beim Chlorieren von Äthylen.

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. **43**, 233 [1930].

²⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 529524 (C. **1931** II, 1921).

³⁾ C. **1936** I, 196.

⁴⁾ Engl. Pat. 147909 (C. **1922** IV, 393).

⁵⁾ Franz. Pat. 770943 (C. **1935** I, 2255).

⁶⁾ C. **1935** II, 3733 (Petrol.-Ind. Aserbeidshan **15**, Nr. 3, 67 [1935]).

⁷⁾ Amer. Pat. 2099231 (C. **1938** I, 3387).

Infolge der zahlreichen Katalysatoren und Arbeitsbedingungen machte sich das Bedürfnis nach einem Katalysator geltend, mit dessen Hilfe aus allen Olefinen im Gaszustande bei leicht erzielbaren Temperaturen Anlagerungsprodukte hergestellt werden, die keine höheren Chlorierungsprodukte enthalten.

Es wurden versucht: 1) Bimsstein, 2) Titanoxydniederschlag auf Bimsstein, 3) eisenhaltiger Bauxit in Pulverform auf Bimsstein, 4) eisenhaltiger Bauxit in Körnern von der Größe einer Erbse⁸⁾.

Mit dem Katalysator 1 erhält man bei niederen Temperaturen (120°) Dichloräthan mit einer Ausbeute von nur 66%, der Rest besteht aus höheren Chlorierungsprodukten. Bei Erhöhung der Temperatur stellen die Substitutionsprodukte den größeren Anteil dar, es entsteht 1.1.2-Trichloräthan mit einer Ausbeute von 46%, während noch höhere Chlorierungsprodukte sich in noch größeren Mengen als bei 120° bilden.

Mit 2 erzielt man keine bessere Ausbeute an Dichloräthan als mit 1.

Mit 3 und 4 bilden sich bei tieferen Temperaturen höhere Chlorierungsprodukte in beträchtlichen Mengen, während bei Temperaturen zwischen 55 und 65° Dichloräthan mit einer Ausbeute von 90—95% erzielt wird und Trichloräthan sowie höhere Chlorierungsprodukte nur in geringer Menge vorhanden sind.

Da die besten Ergebnisse mit Bauxit erzielt worden sind, ist dieser Katalysator auch für alle anderen Olefine benutzt worden.

Über die Anlagerung von Chlor an Propylen sind ebenfalls mehrere Versuche gemacht worden, da die Substitutionsmöglichkeiten größer waren und höhere Temperaturen zur Bildung von ungesättigten Chlorierungsprodukten geführt hätten (Allyl- und Propenylchlorid). Bei Verwendung von Bauxit in Körnern bildete sich bei 100—115° Dichlorpropan mit einer Ausbeute von 85—90%.

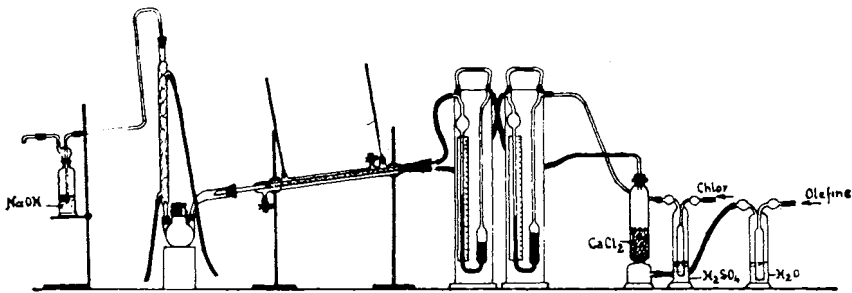
Da die aus Spaltungsprozessen hervorgegangenen Gase Äthylen und Propylen enthalten, wurde die Anlagerung von Chlor an das Gemisch dieser beiden Olefine untersucht. Auf diese Weise wurde mit guter Ausbeute Dichloräthan und Dichlorpropan bei 95—105° erhalten, wobei ungesättigte sowie höhere Chlorierungsprodukte sich in sehr geringen Mengen bilden.

Die Herstellung von 1.2- und 2.3-Dichlorbutan aus einer Mischung von α - und β -Butylen erfolgt mit guter Ausbeute bei 110—115°, wobei die Substitutionsprodukte nur in geringen Mengen entstehen.

Beschreibung der Versuche.

Wie aus der Abbild. ersichtlich, besteht der benutzte Apparat aus Gaswaschflaschen und Trockenröhren für Chlor und Olefine, Gasmessern, Jena-Kühler, dessen innere Röhre den Katalysator enthält, einem Kolben, in dem die Reaktionsprodukte gesammelt werden und der einen Rückflußkühler enthält, welcher mit einer Gaswaschflasche verbunden ist, die das freigebliebene Chlor sowie die entstandene Salzsäure zurückhält. Die nicht in Reaktion getretenen Olefine werden in einem Gasometer aufgefangen. Der Apparat ist vollkommen dicht.

⁸⁾ Bauxit wurde von der Chemischen Fabrik Griesheim Electron für die Herstellung von Tetrachloräthan aus Acetylen und Chlor verwendet (Dtsch. Reichs-Pat. 372193; C. 1923 II, 1088).



Abbild. Apparat zur katalytischen Anlagerung von Chlor an Olefine.

Die Reaktionsröhre ist 880 mm lang, innerer-Durchmesser 12 mm. Der Katalysator füllt die Röhre nur in einer Länge von 760 mm.

Die Chlorierungsreaktion ist in der ersten Hälfte der Röhre energischer, und die Temperatur steigt in dieser Zone so hoch, daß die Olefine und Reaktionsprodukte sich ohne Kühlung entzünden würden. Zwecks gleicher Temperatur in der ganzen Reaktionsröhre und Vermeidung von örtlicher Überhitzung und Entzündung der Produkte wird in den Kühlungsmantel für Temperaturen unter 100° Wasser und für solche von über 100° Mineralöl gefüllt.

Um zu vermeiden, daß die Reaktion der Gase vor der Berührung mit dem Katalysator erfolgt, werden die Olefine und das Chlor durch verschiedene Röhren zur Reaktion geführt, wobei U- und Y-Röhren unbrauchbar sind.

Die Katalysatoren wurden vor dem Versuch 1½ Stdn. auf 400—450° zwecks Entwässerung⁹⁾ erhitzt.

Die Aktivität des Bauxits ist bei der ersten Verwendung schwächer, bleibt dann aber selbst nach 120-stdg. Benutzung wirksam.

Der angewandte Bauxit hatte folgende Zusammensetzung: SiO₂ 2.76%, Fe₂O₃ 28.74%, TiO₂ 2.45%, Al₂O₃ 52.01%, CaO 2,10%, H₂O 11.12%.

Bei Verwendung dieses Katalysators in granulierter Form wurden 120 g genommen.

Tafel 1. Chlor und Äthylen.

Nr.	Katalysator	Temperatur	Aus dem Rohprodukt gewonnen:		
			Reines Dichloräthan	Reines Trichloräthan	Höhere Chlorierungsprodukte
			%	%	%
1	Bimsstein	12°	66	18	14
2	Bimsstein	20—45°	28	46	28
3	Titanoxyd + Bimsstein	30—35°	48	37	15
4	Bauxitpulver + Bimsstein	12°	69	24	7
5	Bauxitpulver + Bimsstein	30—40°	81	13	6
6	Bauxitpulver + Bimsstein	40—55°	85	10.5	4.5
7	Bauxitpulver + Bimsstein	55—65°	90	6	4
8	Bauxitkörner	55—65°	94	3.5	2.5

⁹⁾ Rhenania-Kunheim, Verein Chemischer Fabriken A.-G. (Dtsch. Reichspat. 443020; C. 1927 I, 3119) empfiehlt für Katalysatoren mit großer Kontaktfläche, die für Chlorieren verwendet werden, eine Erhitzung bis zur Rotglut.

In allen Versuchen der Tafel 1 war Äthylen im Verhältnis zum Chlor in einem Überschuß von 5 % vorhanden. Die Geschwindigkeit der Gase betrug bei niedriger Temperatur (1, 4) 6—8 l je Stde., bei den Versuchen 2, 4, 5 8—12 l je Stde. und in den übrigen Versuchen 18—20 l je Stunde. Bei der günstigsten Temperatur von 55—65° kann die Geschwindigkeit auf 40 l je Stde. ohne Beeinträchtigung der Reaktion erhöht werden. Die Ausbeute an Rohprodukten bleibt hingegen fast die gleiche wie bei dem Versuch 8 und beträgt 90—95 %.

Tafel 2. Chlor und Propylen.

Nr.	Katalysator	Temperatur	Aus dem Rohprodukt gewonnen:		
			Allyl- und Propenylchlorid	Dichlorpropan	Höhere Chlorierungsprodukte
			%	%	%
1	Bauxitkörner	40—50°	9.6	46.5	43.9
2	Bauxitkörner	50—65°	7	51	42
3	Bauxitkörner	70—80°	4	55	41
4	Bauxitkörner	85—90°	4	61	35
5	Bauxitkörner	95—97°	3.3	75.5	21.2
6	Bauxitkörner	100—115°	3	92	5

In allen obenstehenden Versuchen war Propylen im Verhältnis zum Chlor in einem Überschuß von 5 % vorhanden. Die Gasgeschwindigkeit betrug in den Versuchen 1, 2 und 3 14—18 l/Stde. und in den Versuchen 4, 5 und 6 18—20 l/Stunde.

Äthylen und Propylen: Die günstigste Temperatur für die Herstellung von Dichloräthan ist 55—65° und für Dichlorpropan 100—115°; aus diesem Grunde wurden diese Olefine in Mischung bei 5 % Überschuß im Verhältnis zum Chlor über Bauxitkörner bei einer Temperatur von 70—80° und einer Geschwindigkeit von 18—20 l/Stde. geführt. Aus dem Rohprodukt erhielt man durch Destillation bis zu 80° 2% leichtsiedende Produkte, 58% Dichloräthan und Dichlorpropan und 30% höhere Chlorierungsprodukte. Die Temperatur wurde daher erhöht, und bei 95—105° erzielte man 0.5% leichtsiedende Produkte bis 80°, 90% Dichloräthan und -propan, 9% höhere Chlorierungsprodukte.

Butylene: Es wurde ein Gemisch von α - und β -Butylen, welches nach dem Verfahren von V. Komarewski, W. Johnstone und P. Joder¹⁰⁾ durch Überleiten von *n*-Butylalkohol bei 250° über auf Aluminiumoxyd niedergeschlagene Phosphorsäure bereitet war, behandelt. Die Olefine (in 5% Überschuß) und das Chlor wurden über die Bauxitkörner mit einer Geschwindigkeit von 15 l/Stde. bei 105—115° geleitet. Aus dem Rohprodukt erhielt man durch Destillation: 9% 2.2-Dichlor-butan, 70% 1.2-Dichlor- und 2.3-Dichlor-butan und 11% höhere Chlorierungsprodukte. Ausb. an Rohprodukten 85—90%.

Die Bildung von 2.2-Dichlor-butan erklärt sich durch Anlagerung eines Moleküls HCl an Butylene unter Bildung von 2-Chlor-butan, das dann an dem gleichen C-Atom weiter chloriert wird.

¹⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 56, 2705 [1934].