

179. Darstellung höhermolekularer Alkylhalogenide

von A. Guyer, A. Bieler und E. Hardmeier.

(28. X. 37.)

Die unter den Begriff „höhermolekulare Alkylhalogenide“ fallenden Produkte umfassen hauptsächlich die Verbindungen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, welche endständige Halogenatome besitzen. Die Molekülgröße entspricht den für ihre Gewinnung benutzten Naturstoffen, nämlich den Säurekomponenten der Fette, sowie den Säure- und Alkoholkomponenten der Wachse. Letztere waren denn auch die Ausgangsprodukte für die zuerst dargestellten Alkylhalogenide. *Dumas* und *Péligot*¹⁾ stellten aus Cetylalkohol mit Phosphorpentachlorid das Cetylchlorid her. *Fridan*²⁾ erhielt in analoger Weise das Cetylbromid und das Cetyljodid.

Diese höhermolekularen Alkylhalogenide erlangten erst in neuerer Zeit praktisches Interesse, nachdem in den höhermolekularen aliphatischen Alkoholen, den sogenannten Fettalkoholen, ein geeignetes Ausgangsprodukt für ihre Herstellung in grossen Mengen zur Verfügung stand. *Schrauth*³⁾ arbeitete ein Verfahren aus, welches gestatten soll, in einfacher Weise die höhermolekularen Alkylchloride aus den entsprechenden Fettalkoholen zu gewinnen. Ferner schützen Patente der *Deutschen Hydrierwerke*⁴⁾ ein Verfahren, welches ermöglicht, die Alkylchloride direkt aus natürlichen oder hydrierten Wachsen (Spermöl, Walrat) mit Chlorwasserstoff bei Gegenwart von Schwermetallsalzen zu erhalten.

Die höhermolekularen Alkylhalogenide, und zwar bis heute speziell die Chloride, sind Ausgangsprodukte für die Herstellung vieler hochmolekularer Verbindungen, z. B. von Alkylsulfonsäure, von Alkylaminen, sowie von höhermolekularen Paraffinen nach der *Wurtz'schen* Reaktion. Sie können ferner mit ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen kondensiert und mit Phenolen usw. in kernalkylierte Derivate übergeführt werden. Ihre technische Bedeutung liegt in der Hauptsache darin, dass der langkettige Alkylrest in viele Verbindungen eingeführt werden kann, welche damit capillaraktive Eigenschaften bekommen und ähnlich wie die Fettalkohol-sulfonate als Wasch-, Netz- und Dispergiermittel verwendet werden. Die Kondensationsprodukte der Alkylchloride mit Phenolen können auch auf dem Gebiet der Kunstharze zu interessanten Produkten werden.

Von den bekannten Herstellungsmethoden der Alkylhalogenide kommen für praktische Zwecke nur diejenigen in Betracht, welche auf der Einwirkung von Halogenwasserstoffen auf die Alkohole, eventl. auf die Ester, beruhen. Die Literaturangaben hierüber beschränken sich auf die niedrigmolekularen Verbindungen und speziell auf die Chloride.

Nach *Norris*⁵⁾ können primäre Alkohole mit wässriger Salzsäure nur unter Anwendung von Druck oder von Katalysatoren in die Alkylchloride übergeführt werden. Mit Anwendung von Druck arbeiten Verfahren der *Elektrochemischen Industrie München*⁶⁾

¹⁾ Ann. chim. [2] **62**, 5 (1836).

²⁾ A. **83**, 1 (1852).

³⁾ Ch. Z. **58**, 877 (1934).

⁴⁾ D.R.P. 567 014 und 601 547.

⁵⁾ Am. **38**, 627 (1907).

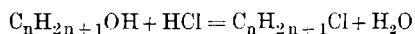
⁶⁾ D.R.P. 462 993.

und der *I. G. Farbenindustrie*¹⁾, mit Katalysatoren ein solches der *Du Pont de Nemours & Co.*²⁾.

Die Herstellung niedrigmolekularer Alkylchloride aus Alkoholen und gasförmigem Chlorwasserstoff ist vielfach beschrieben worden, und es werden fast alle Chloride der Schwermetalle, ferner aber auch Sulfate, Oxyde und Säuren, als Katalysatoren genannt. Die Aufgabe der im folgenden beschriebenen Versuche bestand darin, die geeignetsten Reaktionsbedingungen und Katalysatoren für die Einwirkung von Halogenwasserstoffen auf höhermolekulare Alkohole zu finden. Die Versuche wurden mit Cetylalkohol, als einem der praktisch wichtigsten Fettalkohole, durchgeführt.

1. Die Darstellung der höhermolekularen Alkylchloride.

Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Alkohole nach der Gleichung



ist eine Veresterung und nach dem Massenwirkungsgesetz ist

$$K \cdot C_{C_nH_{2n+1}Cl} = \frac{C_{C_nH_{2n+1}OH} \cdot C_{HCl}}{C_{H_2O}}$$

Die Chloridbildung muss begünstigt werden, wenn einerseits ein Chlorwasserstoff-Überschuss angewandt und andererseits unter Ausschluss von Wasser, resp. Entfernung des Reaktionswassers, gearbeitet wird. Dementsprechend wurden die Versuche in einer Apparatur durchgeführt, welche erlaubte, den Chlorwasserstoff im Kreislauf zu führen. Der durch das Reaktionsgefäß streichende überschüssige Chlorwasserstoff führte die Dämpfe des entstehenden Wassers mit und wurde nach Kondensation derselben über einen Gasometer wieder in das Reaktionsgefäß zurückgeleitet. Die Abnahme des im Gasometer vorhandenen Chlorwasserstoffs war ein Mass für den Fortgang der Reaktion, und aus der verbrauchten Menge konnte auch die Ausbeute an Alkylchlorid ermittelt werden. Der Gehalt des Reaktionsproduktes an Cetylchlorid wurde ferner durch Chlorbestimmung ermittelt.

100 g Cetylalkohol erfordern theoretisch 9,26 L HCl (0°, 760 mm).

Der Chlorgehalt von reinem Cetylchlorid beträgt 13,65%.
Einfluss der Temperatur:

Ausgangsmaterial	50 g Cetylalkohol
Katalysator	1% = 0,5 g Zinkchlorid
Versuchsdauer	6 Stunden

¹⁾ E.P. 370 211 und 375 199.

²⁾ A.P. 1 784 423.

Temperatur °C	Chlorgehalt des Reaktionsproduktes % Cl	Ausbeute an Cetyl- chlorid % der Theorie
130	11,87	86,8
140	12,24	89,6
150	12,51	91,7
160	12,91	94,6
170	12,87	94,4
180	12,33	90,4
200	12,26	89,0

Es ergibt sich aus diesen Werten ein Temperatur-Optimum, welches zwischen 160 und 170° liegt.

Katalysator-Menge:

Es wurden bei 160° einige Versuche mit verschiedenen Mengen Zinkchlorid als Katalysator durchgeführt. Mit 0,1% verlief die Reaktion sehr langsam, mit steigender Zinkchlorid-Menge wird bis zu 1% eine Beschleunigung der Reaktion erreicht, während noch grössere Mengen des Katalysators keine weitere Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirken.

Versuche mit verschiedenen Katalysatoren:

Es wurden ausser mit Zinkchlorid noch entsprechende Versuche mit andern Schwermetallchloriden, auch niederer Valenzstufen, durchgeführt. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefasst und einem Versuch ohne Verwendung eines Katalysators gegenübergestellt.

Temperatur 160°
Katalysator-Menge 1% des Cetylalkohols

Katalysator	Versuchsdauer Stunden	Chlorgehalt des Reaktions- produktes % Cl	Ausbeute an Cetylchlorid % der Theorie
—	20	8,05	59,0
ZnCl ₂	20	13,25	97,0
CdCl ₂	16	8,79	64,2
SnCl ₂	14	7,58	55,8
AlCl ₃	14	7,42	54,4
CuCl ₂	6	6,07	44,4
FeCl ₂	5	4,22	30,9

Fig. 1 zeigt die diesen Versuchen entsprechenden Kurven, welche die Chlorwasserstoff-Aufnahme in Prozent der theoretisch möglichen Menge und in Abhängigkeit von der Zeit darstellen.

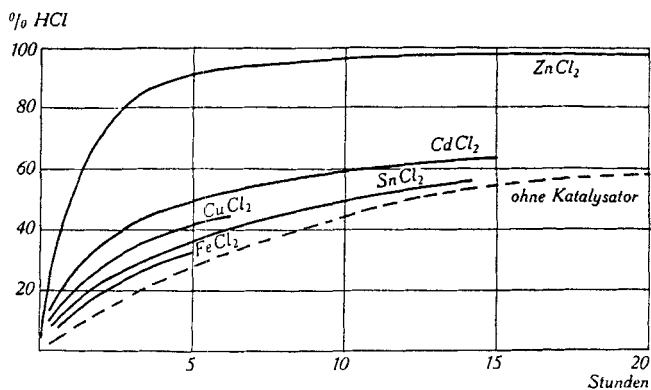


Fig. 1.

Analoge Versuche mit einigen Sulfaten und mit Schwefelsäure als Katalysatoren sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Der Verlauf der Chlorwasserstoff-Aufnahme wird durch die Kurven von Fig. 2 wiedergegeben.

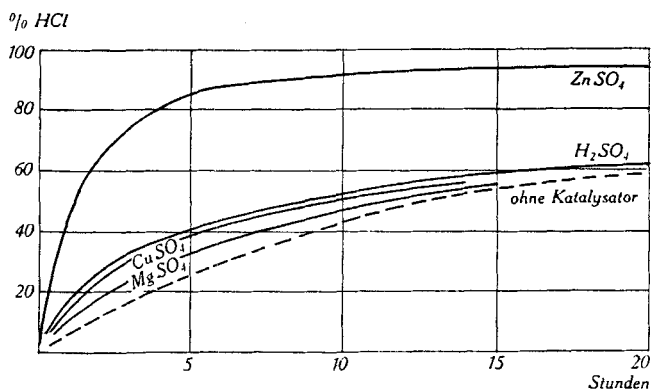
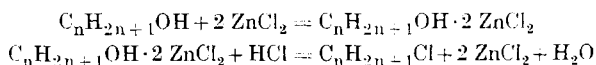


Fig. 2.

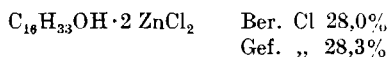
Temperatur 160°
 Katalysator-Menge 1% des Cetylalkohols

Katalysator	Versuchsdauer Stunden	Chlorgehalt des Reaktions- produktes % Cl	Ausbeute an Cetylchlorid % der Theorie
—	20	8,05	59,0
H ₂ SO ₄	20	8,44	61,8
ZnSO ₄	20	12,85	94,1
Na ₂ SO ₄	20	7,94	58,4
CuSO ₄	14	7,61	55,7
MgSO ₄	18	7,50	55,1

Die Ergebnisse zeigen, dass von den untersuchten Katalysatoren einzig die Zinksalze eine spezifische Wirkung bei der Reaktion von Alkoholen mit Chlorwasserstoff besitzen, und zwar in besonderem Masse das Zinkchlorid. Von den übrigen Salzen zeigt Cadmiumchlorid eine gewisse Wirksamkeit, während alle andern die Reaktion nur minimal oder gar nicht beschleunigen. Dieses besondere Verhalten des Zinkchlorids steht in Übereinstimmung mit den bei niedrigmolekularen Alkoholen gemachten Beobachtungen. Zinkchlorid, welches leicht Hydrate bildet, neigt auch zur Bildung von Molekularverbindungen mit Alkoholen, welche durch Einwirkung von Chlorwasserstoff unter Bildung von Alkylchlorid zersetzt werden:



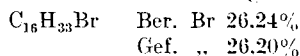
Die Bildung dieser Molekularverbindung wurde durch folgenden Versuch bestätigt: Cetylalkohol wurde bei 160° mit überschüssigem Zinkchlorid versetzt und die überstehende Lösung auf ihren Chlorgehalt untersucht.



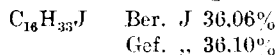
Beim Einleiten von Chlorwasserstoff bildeten sich Cetylchlorid, Zinkchlorid und Wasser.

2. Die Darstellung der höhermolekularen Alkylbromide und -jodide.

Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Cetylalkohol vollzog sich die Umsetzung zu Cetylbromid auch ohne Anwendung von Katalysatoren praktisch vollständig. Die Umsetzung erfolgt schon bei 140° und verläuft am besten bei 150°, bei welcher Temperatur die Reaktion unter den angewandten Bedingungen nach 5 Stunden beendet ist. Die Bestimmung des Bromgehaltes ergab:



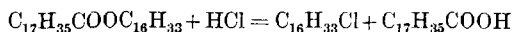
Die Herstellung des Cetyljodids wurde mit Jodwasserstoffsäure versucht, da gasförmiger Jodwasserstoff bei über 100° dissoziiert. Durch Erhitzen eines Gemisches von Cetylalkohol mit 55-proz. Jodwasserstoffsäure wurde unter langsamem Steigern der Temperatur auf 120° in 2 Stunden eine vollständige Umsetzung zu Cetyljodid erzielt. Die Jodbestimmung in demselben ergab:



3. Die Darstellung der Alkylhalogenide aus höhermolekularen Fettsäureestern.

Es sollte festgestellt werden, ob die höhermolekularen Alkylhalogenide statt aus Fettalkoholen unter analogen Bedingungen

auch aus Fettsäure-Estern dargestellt werden können, wie z. B. Cetylchlorid aus Stearinsäure-cetylester:



Zur Durchführung dieser Versuche wurde ein reiner Stearinsäure-cetylester nach Grün¹⁾ hergestellt. Derselbe wurde unter den oben für die einzelnen Alkylhalogenide angegebenen Bedingungen mit den Halogenwasserstoffen behandelt. Aus dem Halogengehalt des aus Alkylhalogenid und freier Fettsäure bestehenden Reaktionsgemisches konnte die erhaltene Menge des erstern berechnet werden.

Halogenwasserstoff	Katalysator	Halogengehalt im Reaktionsgemisch %		Ausbeute an Alkylhalogenid % der Theorie
		gef.	ber.	
HCl	ZnCl ₂	6,33	6,53	97,0
HBr	—	13,33	13,57	98,4
HJ	—	19,78	19,95	99,2

Zusammenfassung.

1) Die Umsetzung von höhermolekularen aliphatischen Alkoholen mit Chlorwasserstoff zu Alkylchloriden erfolgt in Gegenwart von Zinksalzen, und zwar besonders von Zinkchlorid annähernd quantitativ.

2) Die Darstellung der entsprechenden Bromide und Jodide erfolgt ohne Katalysatoren durch Einwirkung von Bromwasserstoff, bzw. Jodwasserstoffsäure, auf die Fettalkohole.

3) Die höhermolekularen Alkoholkomponenten von Estern werden mit Halogenwasserstoffen unter denselben Bedingungen wie die Alkohole selbst in die Alkylhalogenide übergeführt.

Technisch-Chemisches Laboratorium,
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

¹⁾ Z. angew. Ch. **39**, 421 (1926).