

BEITRAG ZUR RADIKALISCHEN CHLORIERUNG VON ALKYLCHLORIDEN

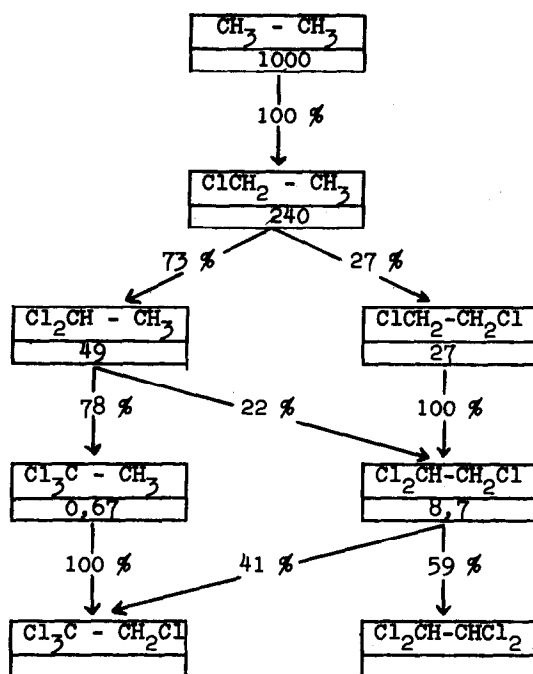
Wilhelm Mack

Consortium für elektrochemische Industrie GmbH., München

(Received in Germany 31 August 1967)

Während die radikalische Chlorierung von Alkanen zu Monochloralkanen gut untersucht ist (1), liegt über deren Weiterchlorierung nur spärliches Material vor (2). Nach herrschender Auffassung (3) kann ein Chloratom die weitere Chlorierung am gleichen C-Atom durch Radikalstabilisierung begünstigen, aber durch seinen induktiven Effekt die Reaktion an diesem, und im abgeschwächten Ausmaß auch an den benachbarten C-Atomen, erschweren. Neuere Untersuchungen (4) an höheren 1-Chloralkanen ergaben eine deutliche Desaktivierung sowohl der α - als auch der β -Stellung. Es ist bekannt (3), daß H-Atome an primären, sekundären bzw. tertiären C-Atomen mit zunehmender Leichtigkeit durch Chlor ersetzt werden. Um durchsichtige Ergebnisse zu erhalten ist es daher nötig, diesen Effekt durch den Einsatz von nur primären C-Atomen enthaltenden Chloräthanen auszuschalten. Abb. 1 unterrichtet über die bei der radikalischen Gasphasen-Photochlorierung von Chloräthanen erhaltenen Ergebnisse. Die Produktverhältnisse wurden durch Chlorierung der Einzelkomponenten, die relativen Chlorierungsgeschwindigkeiten durch Konkurrenzchlorierung jeweils zweier Partner im Strömungsrohr erhalten. Die Reaktionstemperatur lag bei 125° C, die Reaktion wurde durch UV-Bestrahlung in Gang gehalten, die Analysen wurden gaschromatographisch durchgeführt.

Abb. 1



Gasphasenchlorierung von Äthan. Die Zahlenwerte in den Kästchen bezeichnen die relativen Chlorierungsgeschwindigkeiten bezogen auf Äthan = 1000.

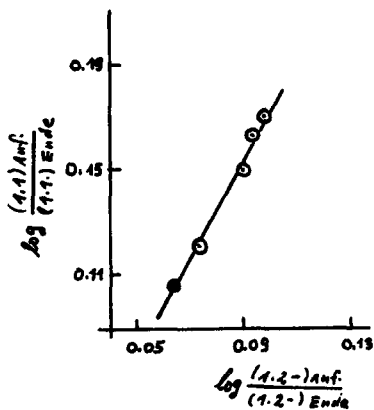
Für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_a/k_b bei der Konkurrenzchlorierung zweier Kohlenwasserstoffe R_aH und R_bH gilt (1):

$$\frac{k_a}{k_b} = \frac{\log [R_aH]_{\text{Anf.}} / [R_aH]_{\text{Ende}}}{\log [R_bH]_{\text{Anf.}} / [R_bH]_{\text{Ende}}}$$

Abb. 2 zeigt die Unabhängigkeit der relativen Reaktionsgeschwindigkeit über einen größeren Konzentrationsbereich am Beispiel der

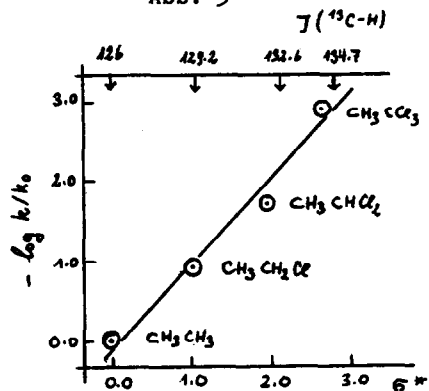
Konkurrenzchlorierung 1.1-/1.2-Dichloräthan. Die Steigung der Geraden liefert $k_{(1.1-)} / k_{(1.2-)} = 1.8$

Abb. 2



Konkurrenzchlorierung von
1.1- und 1.2-Dichloräthan

Abb. 3



Abhängigkeit der Chlorierungsgeschwindigkeit von den Taft-Konstanten σ^* bzw. den ^{13}C -Kopplungskonstanten $J(^{13}\text{C-H})$

Produktverteilung und relative Reaktionsgeschwindigkeit lassen aus Abb. 1 die relative Reaktivität jedes einzelnen H-Atoms berechnen. Die Tabelle zeigt, daß dabei das β -C-Atom (= k) wesentlich stärker desaktiviert wird als das α -C-Atom (= k').

Tabelle

R	k rel. RG pro H-Atom jeder CH ₃ -Gruppe	σ*	J (¹³ C-H) der Methylgruppe Hz	log k/k ₀	k' rel. RG pro H-Atom von R
CH ₃	1,00 (= k ₀)	0,00	126 (5)	0,0	1,00
CH ₂ Cl	1,30 · 10 ⁻¹	+ 1,05	129,2 (8)	- 0,9	5,25 · 10 ⁻¹
CHCl ₂	2,16 · 10 ⁻²	+ 1,94	132,6 (8)	- 1,7	2,29 · 10 ⁻¹
CCl ₃	1,34 · 10 ⁻³	+ 2,65	134,7 (8)	- 2,9	--

Relative Chlorierungsgeschwindigkeiten k der
 Reaktion $R - CH_3 + Cl_2 \rightarrow R - CH_2Cl + HCl$, sowie
 Taftkonstanten σ* und ¹³C-H Kopplungskonstanten

In α-Stellung tritt dem behindernden induktiven Effekt der fördernde mesomere Einfluß der Radikalstabilisierung entgegen, während in β-Stellung nur der induktive Effekt zum Tragen kommt. Während das Wechselspiel beider Kräfte in α-Stellung nur ungenau quantitativ erfaßbar ist, sind die Verhältnisse in der β-Stellung leichter zu übersehen.

Nimmt man als Maß für den induktiven Einfluß der Cl-Atome auf die β-Stellung die ¹³C-H Kopplungskonstanten J (¹³C-H) (5), so läßt sich unschwer formulieren

$$\log k/k_0 = \text{const. } J (^{13}\text{C-H})$$

mit k₀ als Geschwindigkeitskonstante der Chlorierung einer willkürlich festzusetzenden Bezugssubstanz, z.B. Äthan. Da ein enger Zusammenhang zwischen J (¹³C-H) und den Taft'schen σ*-Werten besteht (6), läßt sich die radikalische Chlorierung der Chloräthane somit durch die Taftgleichung (7) beschreiben. Es gilt

$$\log k/k_0 = \rho^* \sigma^*$$

Aus Abb. 3 ergibt sich für die Reaktionskonstante $\rho^* = -1.0$.

LITERATURVERZEICHNIS

- (1) G.C. Fettis, J. H. Knox, "The Rate Constants of Halogen Atom Reactions" in "Progress in Reaction Kinetics", Pergamon Press (1964);
G. Chiltz, P. Goldfinger, G. Huybrechts, G. Martens, G. Verbeke, Chem. Reviews, 63, 355 (1963);
- (2) L. Horner, L. Schläfer, Liebigs Ann. 635, 31 (1960);
- (3) J. Hine, Reaktivität und Mechanismus, S. 416 u.f., Georg Thieme Verlag (1960);
- (4) P.S. Fredricks, J. M. Tedder, J. Chem. Soc. 144 (1960);
N. Colebourne, E. S. Stern, J. Chem. Soc. 3599 (1965);
- (5) H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organ. Chemie, Springer-Verlag (1965);
- (6) vgl. z.B. P. C. Lauterbur, Tetrahedron Letters, 274 (1961);
- (7) R. W. Taft jr., "Separation of Polar, Steric and Resonance Effects in Reactivity" in M. S. Newman "Steric Effects in Organic Chemistry", S. 619, J. Wiley & Sons, New York (1956),
vgl. auch J. Wautier, A. Bruylants, Bull. Soc. Chim. Belges 72, 222 (1963);
- (8) H. Prigge, Consortium für elektrochemische Industrie GmbH., München.