

UNTERSUCHUNG ÜBER DIE HERSTELLUNG VON LANGKETTIGEN PRIMÄREN ALKYLCHLORIDEN

Von

L. SZILÁGYI,* I. KÁSA und I. BITTER**

Lehrstuhl für Angewandte Chemie, Technische Universität Budapest

Eingegangen am 31. März 1971

Vorgelegt von dr. I. Porubszky

Einleitung

Die Nachfrage nach langkettigen Alkylchloriden nimmt rasch zu, nicht nur weil der Bedarf an kationischen oberflächenaktiven Stoffen immer größer wird, sondern weil die höheren Alkylchloridhomologe in zunehmendem Maße von der Industrie benutzt werden. Die wichtigsten kationisch aktiven Stoffe sind quaternäre Ammoniumsalze, in erster Linie Chloride oder Bromide, hauptsächlich Tetraalkylammoniumchloride und daneben die zu dem aliphatischen zyklischen Typ gehörenden Alkyl-Pyridiniumchloride. Letztere Verbindungen werden durch entsprechende Kondensation von Pyridin und langkettigen Alkylchloriden erzeugt.

Die Verbindungen zeichnen sich durch ausgezeichnete netzende, emulgierende und dispergierende Eigenschaften aus, ihre wäßrigen Lösungen sind neutral und hydrolisieren nicht. Beim Erhitzen reißt die Kohlenstoff—Stickstoff-Bindung auf, die hydrophoben Alkylgruppen werden chemisch an die Faserstoffe gebunden, wodurch bei Textilien und Lederwaren wasserdichtes Impregnieren bewirkt wird. Tetraalkylammoniumchloride sind auch physiologisch sehr aktiv, daher werden sie in Desinfektions- und Pflanzenschutzmitteln angewandt. Langkettige Alkylchloride sind auch als Lösungsmittel gebräuchlich, da sie verschiedene fettartige organische Substanzen lösen. Die hohe Viskosität und der hohe Entflammungspunkt dieser Substanzen sind dabei besonders vorteilhaft, z. B. in der Lackindustrie.

Das Halogenatom ermöglicht zahlreiche chemische Reaktionen, wodurch viele der Derivate der langkettigen Alkylchloride erzeugt werden können, ein Umstand, der besonders in der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie von Bedeutung ist.

Mehrere Herstellungsverfahren der höheren Alkylchloridhomologe sind in der Literatur beschrieben, einige enthalten jedoch viele Widersprüche, bei

* Lehrstuhl für Atomphysik

** Lehrstuhl für Organische Chemie, Technische Universität Budapest

anderen ist die Reproduzierbarkeit fraglich. Die meisten Verfahren benutzten die Konversion von Fettalkoholen.

Die Reaktion von Alkoholen mit Salzsäure wird seit langem untersucht. Primäre Hydroxylgruppen können nur konvertiert werden, wenn die negative Substituenten in α -Lage in der Molekül aktiviert ist. Später wurde bekannt, daß Zinkchlorid in Kondensationsreaktionen nicht nur Wasser entzieht, sondern auch die Kohlenstoff—Sauerstoff-Bindung stark aktiviert. NORRIS und TAYLOR erachteten ein Verhältnis Cetylalkohol : Zinkchlorid : cc HCl von 1 : 2 : 2 als optimal und stellten mit 65prozentiger Ausbeute Hexadecylchlorid her [1]. Zwei weitere Verfahren wurden auf dieser Grundlage patentiert [2, 3]; deren Brauchbarkeit ist jedoch nach unseren und den Erfahrungen anderer Forscher sehr zu bezweifeln. KOMORI und Mitarbeiter stellten n-Dodecylchlorid aus n-Dodekanal und Salzsäure her. Sie verwendeten unterschiedliche Mengen von Zinkchlorid, konnten jedoch trotz der nachherigen Konversion des als Nebenprodukt entstandenen Didodecyläthers nur eine 50prozentige Ausbeute erzielen. Ohne Zinkchlorid ließ sich nur bei einem Druck von 7 Atü, nach 5 Stunden mit zehnfachem Salzsäureüberschuß eine nennenswerte Umwandlung beobachten. Mit trockenem Salzsäuregas wurde in Gegenwart von 1% Zinkchlorid eine 70prozentige Ausbeute bei 160° erreicht. Bedeutende Mengen eines teerartigen Nebenprodukts entstanden in sämtlichen Fällen [4]. Aus natürlichen Fettsäureestern (Cetylacetat, Cetylstereat) erzeugte man mit wasserfreiem Salzsäuregas bei 180° in Anwesenheit von Zinkoxyd ebenfalls Alkylchloride [5]. Ein Alkylchloridgemisch entsteht durch die Reaktion von Äthylen mit 18prozentiger Salzsäure bei 400—500 Atü und 100° in Gegenwart von Dibenzoilperoxyd. Das Gemisch wird auf der Kolonne getrennt [6]. MEYER und STREULI erzeugten aus n-Oktadecanol mit Hilfe von Phosphor-pentachlorid n-Oktadecylchlorid unter Vertreiben des dabei entstehenden Phosphor-oxychlorids [7].

Von KÖLLNER und Mitarbeitern wurde die langsame, feuer- und explosionsgefährliche, unter Entstehen von giftigem Phosphorwasserstoff verlaufende industrielle Phosphor-trichlorid-Method stark verbessert. Sie lassen 1 Mol Fettalkohol mit 1/3 Mol Phosphor-trichlorid bei 50 bis 80° reagieren und füllen das Gemisch in ein geschlossenes Gefäß ein, das 1/2 Mol Zinkchlorid und 1/30 Mol Phosphor-trichlorid enthält. Nach Auflösen des Zinkchlorids wird das Gemisch langsam (in 3—5 Stunden) auf 140° erhitzt. Das pastenartige Zinkphosphat wird abgetrennt, die flüssige Phase ausgeblasen. Ausbeute: 96,5% [8].

Zum Austauschen der alkoholischen Hydroxylgruppe mit Chlor wurde zuerst von DARZENS [9] Thionylchlorid empfohlen. Mit Hilfe von tertiären Aminen gelang es ihm, die Bildung der schwefelsauren Dialkylester zurückzudrängen. Erst viel später wurde von INGOLD [10] die Alkylchloridbildung auf reaktionskinetischer Grundlage beschrieben.

DARZENS Methode wurde oft zur Herstellung von langkettigen Alkylchloriden herangezogen und modifiziert. Die besten Ergebnisse wurden von BARKOVSKY erzielt. Sein Verfahren diente als Ausgangspunkt bei unseren Versuchen, daher soll es eingehender besprochen werden. Er löste in äquivalenter Menge Pyridin und gleicher Menge Benzol n-Oktadecanol, ließ das Gemisch auf -5° abkühlen und versetzte es unter ständigem Umrühren tropfenweise in 50prozentigem Molüberschuß mit Thionylchlorid. Dann vertrieb er auf Wasserbad das Schwefeldioxyd und destillierte das überschüssige Benzol und Thionylchlorid ab. Das kristalline Pyridinchlorid wurde abgetrennt, das Rohprodukt mit Wasser, Soda und Schwefelsäure gewaschen. Endlich wurde das Produkt getrocknet und im Vakuum destilliert. Ausbeute: 95,4% [11].

Im Laboratorium kann man die schwer herstellbaren Alkylchloride mit ungerader Kohlenstoffatomzahl aus natürlichen Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffatomzahl durch Chlorieren ihrer Silbersalze herstellen. So gelang es, bei 100° aus Silberstereat n-Heptadecylchlorid, aus Silberpalmitat n-Pentadecylchlorid herzustellen [12, 13]. Primäre Alkylchloride wurden auch aus dem entsprechenden Trialkylaluminium in n-Heptan bei 0° in Gegenwart von 0,025 Mol Sulfurylchlorid mit Salzsäure bei 70prozentiger Ausbeute erhalten. Mit Thionylchlorid statt Sulfurylchlorid betrug die Ausbeute nur 20%.

Experimenteller Teil

Zur Lösung eines dosimetrischen Problems benötigte die Strahlenschutzabteilung des Zentralen Physikalischen Instituts größere Mengen von n-Eikosylchlorid. Es lagen über die Herstellung keine Literaturangaben vor, die Untersuchungen gingen nur bis zum Oktadecylchlorid.

Wir gingen von einem gesättigten Spermaöl-Fettalkohol-Produkt »Stenol 1820« aus, das nach den Analysen aus 30% n-Oktadecanol, 60% n-Eikosanol und 10% n-Dokosanol bestand. Das Produkt wurde nicht in seine Bestandteile zerlegt.

Versuche mit salzsaurer Konversion

Bei einer Temperatur nahe dem Schmelzpunkt wurde unter ständigem Umrühren das flüssige Fettalkohol mit sorgfältig pulverisiertem Zinkchlorid und konz. Salzsäure versetzt. Nach dreistündigem Umrühren wurde Salzsäure abdestilliert, die dünner war als die zugesetzte. Nach Beenden der Destillation wurde die Substanz eine Stunde lang in Gegenwart zweier Äquivalenten Salzsäure weitergerührt. Nach der brutto Stoffbilanz betrug das Molverhältnis der Komponenten $17 : 1 : 2 = \text{HCl} : \text{Fettalkohol} : \text{ZnCl}_2$.

Nach Trennen, Waschen und Destillieren erhielt man eine wasserklare Flüssigkeit neben weniger brauner Flüssigkeit und schwarzem harzartigem

Stoff. Die Analyse zeigte, daß das Produkt nicht ein Alkylchlorid, sondern ein der Zusammensetzung des Ausgangsprodukts entsprechendes Gemisch von Alkenen ist. Der Alkohol wurde also dehydriert oder gab das intermediäre Alkylchlorid Salzsäure ab.

Um dies zu prüfen, wurde das Gemisch bei 140 bis 150° mit trockenem Salzsäuregas behandelt. Das Gas reagierte in Anwesenheit einiger Promille Zinkchlorid vollkommen. Das Alkengemisch bindet folglich in Abwesenheit von Wasser Salzsäure.

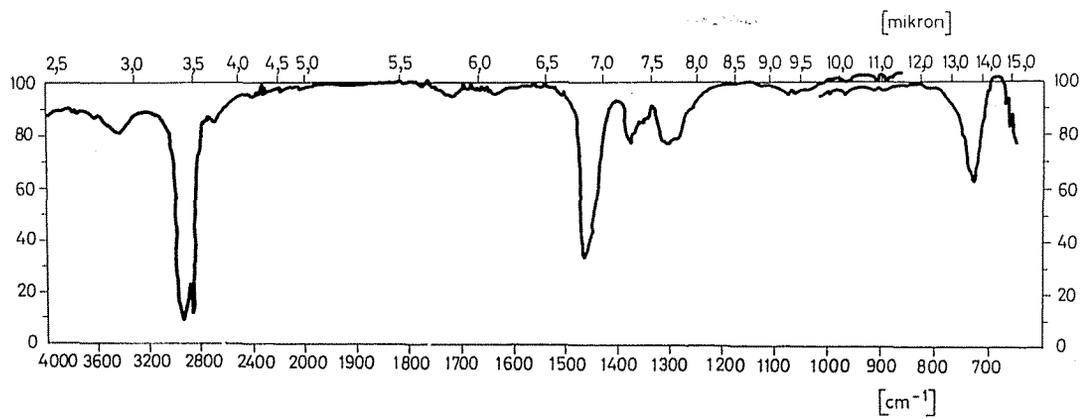
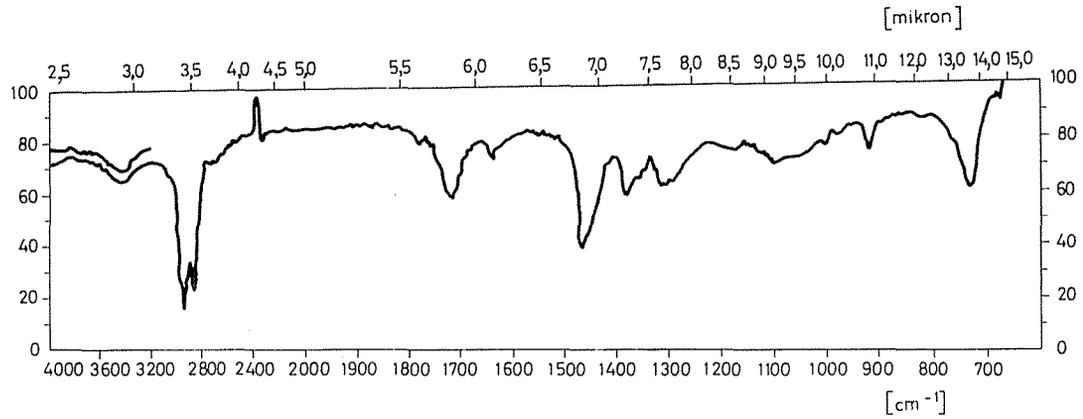
Das Alkylchlorid zersetzte sich vermutlich im Laufe der Destillation auf Einwirkung eines salzsäurespaltenden Agenten während der letzten Phase des Vorgangs. Es handelt sich wahrscheinlich um das Zn_2OCl_2 , das auf Wärmewirkung aus jeder Zinkchloridlösung entsteht. Wegen der sehr starken emulgierenden Eigenschaften konnte das Rohprodukt von dem Metallsalzkatalysator vor der Destillation nicht vollständig befreit werden. Die katalytischen Eigenschaften des basischen $ZnOCl_2$ weichen offensichtlich von denen des sauren Zinkchlorids ab. Diese unsere Hypothese bedarf noch eines weiteren Beweises.

Versuche über Konversion mit Thionylchlorid

Obwohl BARKOVSKY die Ausführung seiner Methode [11] recht ausführlich beschreibt, muß der ergebnisvolle Verlauf der Reaktion in benzolischer pyridinhaltiger Lösung bei -5° bezweifelt werden, da wir feststellten, daß auch bei niedrigeren Fettalkoholhomologen als n-Oktadekanol, das Fettalkohol unter den gegebenen Konzentrationsverhältnissen schon bei höheren Temperaturen ausfriert. Deshalb wurde die Konversion des »Stenol 1820« bei 15° durchgeführt. Unsere Ausbeuten unterschritten erheblich den von BARANOVSKY angegebenen Wert von 100%, sie erreichten nur 60%. Durch fraktionierte Destillation ließ sich das Alkylchlorid nur vom Nebenprodukt mit höherem Siedepunkt trennen. (Abb. 1 zeigt das Infrarotspektrum des Destillats, Abb. 2 vergleichshalber das Infrarotspektrum des nach unserer Methode erzeugten Alkylchloridgemisches.)

Beide Spektren enthalten die charakteristischen Banden der Alkylchloride. Die $\nu_{as} CH_2$ und $\nu_s CH_2$ Schwingungsbanden sind bei 2940 und 2870 cm^{-1} , die $\delta_{as} CH_3$ und $\beta_s CH_2$ bei 1470 cm^{-1} , die $\beta_s CH_3$ zwischen 1300—1380 cm^{-1} zu identifizieren. Im Spektrum des nach BARKOVSKY erzeugten Produkts ist jedoch bei 1720 cm^{-1} ein mittelmäßig starkes Band zu sehen, das nur von einem Intermediär stammen kann. Im folgenden wird über Versuche berichtet, die unternommen wurden um die Nebenreaktionen zurückzudrängen.

Versuch I: Es wurde angenommen, daß für die Nebenreaktionen der Thionylchlorid Überschuß verantwortlich sei. Durch äquivalentes Thionylchlorid wurde bei sonst unveränderten Parametern der Konversionsgrad kaum verbessert.



Versuch II: Sind die Nebenreaktionen durch Licht katalysierte Reaktionen von freien Radikalen, so müßte man im Dunkeln bessere Ergebnisse erzielen. Nach Vertreibung des Schwefeldioxyds wurde so zwar ein helleres Produkt erhalten, beim Abdestillieren des Benzols dunkelte jedoch das Gemisch.

Versuch III: In benzolischer Lösung entstand in Gegenwart von 0,1 Äquivalenten Thionylchlorid und in Abwesenheit von Pyridin Alkylchlorid nicht einmal in Spuren. Da beim Waschen keine Zersetzung des schwefelsauren Dialkylesters zu beobachten war, erfolgte vermutlich überhaupt keine Umwandlung des Fettalkohols.

Versuch IV: Bei einer Temperatur unter 20° erhielt man stets ein helles Produkt, daher wurde vom Vertreiben des Schwefeldioxyds abgesehen und das Gemisch auf eine 1/2 Mol Thionylchlorid äquivalente Menge Soda enthaltendes Eis gegossen, danach aus der von der alkalischen Lösung getrennten organischen Phase das Benzol abdestilliert. Die Benzolfraction war stark sauer, zur Neutralisation war 1/2 Mol Soda erforderlich. Das helle Rohprodukt enthielt selbst in Spuren kein Chlor.

Versuch V. Das in Gegenwart von 0,1 Äquivalenten Pyridin entstandene Produkt enthielt 3% Chlor. Auch ein fünffacher Überschuß des Thionylchlorids erhöhte kaum den Konversionsgrad.

Versuch VI. In Gegenwart von 0,1 Äquivalenten Pyridin und 0,01 Äquivalenten Zinkchlorid entstand mit 1,5 Äquivalenten Thionylchlorid ein Produkt mit etwa 5% Chlorgehalt.

Versuch VII. Der Chlorgehalt des in Gegenwart von 0,1 Äquivalenten Pyridin und 0,15 Äquivalenten Zinkchlorid mit 1,5 Äquivalenten Thionylchlorid konvertierten Produkts blieb unter 1%.

Diskussion

Die zur Reproduzierung der Methode von BARKOVSKY [11] unternommenen Versuche bewiesen seine Ergebnisse nicht. Die Ausbeute blieb unter seinen Angaben, das Hauptprodukt war nicht von den Nebenprodukten zu trennen. Letztere werden weder durch Thionylchloridüberschuß noch durch Lichtkatalyse hervorgerufen (Versuche I—II). Ohne Pyridin setzt die Reaktion nicht ein, so kann bei Fettalkoholen die alkoholische Hydroxylgruppe nicht substituiert werden (Versuche III). Ein Überschuß an basischem Pyridin spielt jedoch ebenso eine salzsäurespaltende Rolle wie das Zn_2OCl_2 oder das in Versuch IV durch Hydrolyse der Soda entstehende NaOH. Die Versuche V—VII zeigten, daß durch Pyridin das Entstehen von Alkylchlorid über dem Äquivalent katalysiert wird. Zinkchlorid wirkt in sehr geringen Mengen synergistisch auf die Pyridinkatalyse. Durch die Gegenwart von 0,15 Äquivalenten Zinkchlorid wird jedoch die Alkylchloridbildung zurückgedrängt. Im Besitz

dieser Erfahrungen ließ sich ein Herstellungsverfahren nach folgenden Überlegungen ausarbeiten:

Die Bildung des schwefelsauren Dialkylesters wird durch steigende Temperatur begünstigt, Verdünnung mit Benzol drängt sie zurück. Die Bildung schwefelsauren Dialkylesters wird auch durch einen bis zur Beendigung der Reaktion erhaltenen Thionylchloridüberschuß beeinträchtigt, es empfiehlt sich folglich, die Zusatzreihenfolge aufzutauschen. Wird dem Benzol-Thionylchloridgemisch der im von Benzol und Pyridin gelöste Fettalkohol zugeführt, so kann die Reaktionstemperatur beliebig vermindert werden, sogar bis zur von BARKOVSKY vorgeschlagenen Temperatur von -5° . Da das Thionylchlorid bei höheren Temperaturen Nebenreaktionen verursachen kann, ist der Überschuß vor dem Abdestillieren des Benzols zu entfernen. Da das entstehende Alkylchlorid mit dem freien Pyridin reagiert, darf kein überschüssiges Pyridin vorhanden sein. Die in geringen Mengen immer anwesenden sekundären und tertiären Alkylchloridverunreinigungen geben um 100° Salzsäure ab, es entstehen ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Vermutlich zerfallen in geringem Maße auch die primären Alkylchloride; die so entstandenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe reagieren miteinander, mit den Alkylchloriden und u. U. mit dem Lösungsmittel, und bilden den dunklen, viskosen Rückstand. Diese Nebenreaktionen lassen sich nicht vollständig vermeiden, können jedoch durch reine Ausgangsstoffe ziemlich herabgesetzt werden. In Gegenwart von Zinkchlorid besteht die Möglichkeit, daß das Alkylchlorid mit dem Benzol in Reaktion tritt. Metallsalze sind trotz der synergetischen Wirkung bei der Pyridinkatalyse zu vermeiden.

Arbeitsverfahren

Das Gemisch von 120 g Thionylchlorid (1 Mol) und 300 ml Benzol ist auf 0° abzukühlen. 210 g »Stenol 1820« (0,75 Mol) werden in 48 ml Pyridin (0,6 Mol) und 300 ml Benzol gelöst. Die Lösung läßt man durch einen Tropftrichter unter ständigem Umrühren langsam in den Kolben fließen. Die Temperatur ständig unter 10° haltend läßt man das Gemisch noch weitere 2 Stunden lang umrühren, wobei Pyridin-Hydrochlorid ausscheidet. Später wurde am Kühlermund Salzsäure indiziert; das bedeutet, daß die Konversion die sich aus dem Pyridin—Stenol Molverhältnis ergebenden 80% überstieg. Die Gasentwicklung verlangsamte sich, ihr Aufhören deutet auf den Ablauf der Reaktion.

Man vertreibt auf Wasserbad die Hauptmenge des Schwefeldioxyds, nach Abkühlen wird das kristalline Pyridinhydrochlorid filtriert, die benzolische Lösung in den Kolben zurückgeführt und das Thionylchlorid unter Umrühren mit 300 ml 10prozentiger Kochsalzlösung in wässrige Lösung überführt.

Das von der organischen Lösung abdestillierte Benzol ist von neuem verwendbar. Das Pyridinhydrochlorid enthält in geringer Menge Alkylchlorid. Bei der Produktion in größeren Mengen würde es sich empfehlen, diese mit Äther auszuschütteln.

Das als Destillationsrückstand gewonnene rohe Alkylchlorid wird im Scheidetrichter mit 200 bis 300 ml warmem Wasser, mit 10 prozentiger Sodaauslösung wieder mit warmem Wasser, mit 10 prozentiger Schwefelsäure schließlich wieder mit warmem Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wird das Produkt unter einem Druck von 1—5 Torr bei 170 bis 180° der Vakuumdestillation unterzogen. Über 180° ist schon die Zersetzung des Alkylchlorids zu beobachten. Nach zweimaliger Destillation wurde ein Alkylchloridgemisch mit 92,5% Ausbeute gewonnen.

Im erhaltenen Produkt war Alkohol selbst in Spuren nicht nachzuweisen. Sowohl die Ergebnisse der Elementaranalyse wie auch die physikalischen Konstanten stimmten gut mit den aus der Zusammensetzung des Ausgangsstoffe berechneten Werten überein:

Cl: 11,5%	C: 76,6%	H: 12,9%
$n_D^{25} = 1,4524$,	$n_D^{30} = 1,409$,	$d_4^{25} = 0,860 \text{ g/cm}^3$
$Sp_{760} = 350-390^\circ$.		

Das in Abb. 2 dargestellte Infrarotspektrum zeugt ebenfalls von großer Reinheit des Produkts.

Wir danken Herrn I. FEHÉR für die Ermöglichung der Versuche und der Mikroanalytischen Gruppe des Instituts für Organische Chemie der Universität Eötvös Loránd Budapest für die Ausführung der Elementaranalysen.

Zusammenfassung

Es wurde eine in der Ausführung grundlegend neue Herstellungsmethode für langkettige Alkylchloride entwickelt. Aus Fettalkoholgemisch wurde ein aus n-Oktadecylchlorid, n-Eikosylchlorid bestehendes Gemisch großer Reinheit und mit guter Ausbeute hergestellt. Das Verfahren kann auch zu industrieller Produktion geeignet sein.

Literatur

1. NORRIS, J. F.—TAYLOR, H. B.: Am. Chem. J. **46**, 753 (1923)
2. DU PONT DE NEMOURS and Co.: A.P. 2124605 (1934)
3. I. G. Farbenindustrie: A.P. 1950827 (1931)
4. KOMORI, S.: Technol. Repts. Osaka Univ. **1**, 287 (1951)
5. Deutsche Hydrierwerke: D.R.P. 567014 (1931)
6. DU PONT DE NEMOURS and Co.: A.P. 2418832, 2440801 (1942)
7. MEYER, K. H.—STREULI, P.: Helvetica Chimica Acta **20**, 1180 (1937)

8. Északmagyarországi Vegyiművek: Ungarisches Patent, 157230 (1970)
9. DARZENS, M. G.: Compt. rend. **152**, 1314 (1911)
10. INGOLD, C. K.: Structure and mechanism in organic chemistry, Bell, London (1953)
11. BARKOVSKY, C.: Annales de chimie **19** (11) 491 (1944)
12. HUNSDIECKER, C.—HUNSDIECKER, H., VOGT, W.: D.R.P. Org. Chem. **6**, 283 (1936)
13. METHA, B. H.—METHA, N. N.—THOSAR, B. V.: J. indian chem. Soc. News **3**, 170 (1940)
14. BASSLER, G. C.—STANG, A. F.: U.S. 3,076,044 (1966)

László SZILÁGYI }
Imre KÁSA } 1502 Budapest Postfach 91, Ungarn
István BITTER }