

Darstellung, Isolierung und Identifizierung von 1,2,2-Trichlorbutan

^aJ. VOJTKO, ^bV. RATTAY und ^aM. HRUŠOVSKÝ

^a*Lehrstuhl für Organische Technologie der Slowakischen Technischen Hochschule,
880 37 Bratislava*

^b*Forschungsinstitut für Petrolchemie,
972 71 Nováky*

Eingegangen am 17. Mai 1971

Zur Publikation freigegeben am 1. November 1972

Durch Chlorierung des 1,2-Dichlorbutans mittels elementaren Chlors bei 110°C in Anwesenheit von SbCl_5 als Katalysator wurde ein Gemisch von Trichlorbutanen erhalten, von denen 1,1,2-Trichlorbutan, 1,2,3-Trichlorbutan und 1,2,4-Trichlorbutan identifiziert wurden. Außer diesen gelang es, aus dem Reaktionsgemisch das bisher nicht beschriebene 1,2,2-Trichlorbutan zu isolieren, dessen Struktur mittels Spektralmethoden ermittelt wurde.

Chlorination of 1,2-dichlorobutane by elemental chlorine at 110°C in the presence of SbCl_5 as a catalyst resulted in a mixture of trichlorobutanes. These were identified as 1,1,2-trichlorobutane, 1,2,3-trichlorobutane, and 1,2,4-trichlorobutane. Besides these compounds the reaction mixture contained so far not described 1,2,2-trichlorobutane. The structure of the new product was determined by spectral methods.

Außer des am häufigsten angewendeten Produktionsverfahrens für Chloropren aus Azetylen und Chlorwasserstoff werden neue Wege zur Herstellung dieses wertvollen Monomeren gesucht.

Eines der möglichen Verfahren zur Herstellung des Chloroprens beruht auf der Dehydrochlorierung des 3,4-Dichlor-1-butens, das man durch Chlorierung des Butadiens bzw. von Butenen mit darauffolgender Isomerisierung erhalten kann.

Auf diesem Prinzip beruhen auch schon industrielle Verfahren der Erzeugung von Chloropren-Kautschuk [1].

Als Nebenprodukte bei der Erzeugung von Dichlorbutenen entstehen Trichlorbutane, aus denen man zwar durch zweifache Dehydrochlorierung ebenfalls Chloralkadiene erhalten kann, im wesentlichen sind sie aber ein unerwünschtes Produkt.

Zur Untersuchung der Eigenschaften dieser Nebenprodukte (bzw. der Möglichkeiten ihrer Verwendung) kann man ein Gemisch von Trichlorbutanen durch direkte Chlorierung des 1,2-Dichlorbutans unter Einwirkung von Tageslicht, bzw. ultraviolettem Licht [2–4] herstellen.

In dieser Arbeit wurde nachgewiesen, daß eine Komponente der Reaktion zwischen 1,2-Dichlorbutan und Chlor das bisher nicht beschriebene 1,2,2-Trichlorbutan ist.

Experimenteller Teil

1,2-Dichlorbutan (Forschungsinstitut für Petrochemie, Nováky) — rektifiziert, mit folgenden Kennzahlen: Siedepunkt bei 760 Torr 124°C (Sp./760 Torr 123–125°C laut [5]); d_4^{20} 1,1161 g cm⁻³ (d_4^{20} 1,1187 g cm⁻³ laut [5]); n_D^{20} 1,4449 (n_D^{20} 1,4446 laut [6]). Der Gehalt an Verunreinigungen wurde gas-chromatographisch maximal zu 0,6% bestimmt.

Chlor flüssig — technisch rein.

SbCl₅ — chemisch rein.

Die Chlorierung des 1,2-Dichlorbutans wurde in einem Dreihalskolben mit trockenem elementarem Chlor bei 110°C und in Anwesenheit von 1 Masse% SbCl₅ als Katalysator vorgenommen. Die Reaktion wurde zu einer etwa 70% Umsetzung geleitet (um die Bildung von Tetrachlorbutanen zu vermeiden), wobei der Umsetzungsgrad gas-chro-

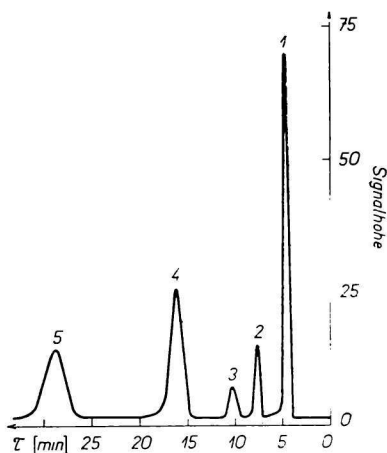


Abb. 1. Chromatogramm der Chlorierungsprodukte von 1,2-Dichlorbutan.

1. 1,2-Dichlorbutan; 2. 1,2,2-Trichlorbutan; 3. 1,1,2-Trichlorbutan; 4. 1,2,3-Trichlorbutan; 1,2,4-Trichlorbutan.

matographisch verfolgt wurde. Von den Reaktionsprodukten (Chromatogramm in Abb. 1) wurde das nicht umgesetzte 1,2-Dichlorbutan abdestilliert, das Reaktionsgemisch einer Rektifizierung über eine Kolonne mit 28 theoretischen Böden unterzogen, wobei 4 Fraktionen erhalten wurden. Jede Fraktion wurde über eine Kolonne mit 28 theoretischen Böden unter vermindertem Druck rektifiziert. Die Mengen und Kennzahlen der Substanzen sind in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1

Zusammensetzung der Chlorierungsprodukte des 1,2-Dichlorbutans

Komponente	Isomer	Gehalt an Isomeren im Gemisch [Masse%]
1	1,2,2-Trichlorbutan	11,3
2	1,1,2-Trichlorbutan	7,0
3	1,2,3-Trichlorbutan	43,4
4	1,2,4-Trichlorbutan	38,3

Zur Identifizierung des 1,2,2-Trichlorbutans wurden verwendet:

Massenspektrograph, Typ MCH 1303 (UdSSR), Arbeitstemperatur 20°C, Ionisationsspannung 30 eV, Intensität der ionisierenden Elektronen 1,5 mA, absoluter Druck in der Ionenquelle $5 \cdot 10^{-7}$ Torr.

NMR-Spektrograph BS 487 (Tesla — Brno) Grundfrequenz 80 MHz. Es wurde mittels der Methode der Seiten-Banden unter Anwendung von Hexamethyldisiloxan als innerem Standard kalibriert und mit Hilfe der Methode „Frequency sweep“ gemessen.

Infrarot-Spektrograph SP 200 (Fa. Unicam, Groß-Britannien), Schichtdicke der NaCl-Küvette 0,02 mm, in der Vergleichsküvette Luft.

Gaschromatograph Chrom II (Laboratorní přístroje, Praha), Länge der Kolonnen 2,5 m, innerer Durchmesser der Kolonnen 6 mm, stationäre Phase 8% Polyäthylenglykoladipat + 0,5% H_3PO_4 auf Rysorb, N_2 Strömungsgeschwindigkeit $27 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, Temperatur der Kolonnen 130°C.

Ergebnisse und Diskussion

Aus dem Chromatogramm geht hervor (Abb. 1), daß durch Chlorierung von 1,2-Dichlorbutan mit elementarem Chlor das Gemisch 4 Komponenten enthält. Auf Grund der durch Messung gefundenen Werte (Tabelle 2), der Ergebnisse der Gas-Chromatographie und von Literaturangaben [9] wurden 1,1,2-, 1,2,3- und 1,2,4-Trichlorbutan identifiziert.

In der Literatur sind die physikalischen Konstanten des 1,2,2-Trichlorbutans nicht beschrieben. Die Autoren der Arbeit [4] erwähnen zwar das 1,2,2-Trichlorbutan als Produkt der Additions-Chlorierung des 1-Chlor-1-butens, dieses Isomere wurde jedoch nicht isoliert und identifiziert.

Für $C_4H_7Cl_3$ (161,446) berechnet: 29,76% C, 4,37% H, 65,87% Cl; gefunden: 29,71% C, 4,45% H, 65,52% Cl (Carius).

Aus Abb. 2 des Massenspektrums des vierten isolierten Isomeren ist ersichtlich, daß die Stabilität des molekularen Ions gering ist, da das molekulare Ion nur 0,2% der

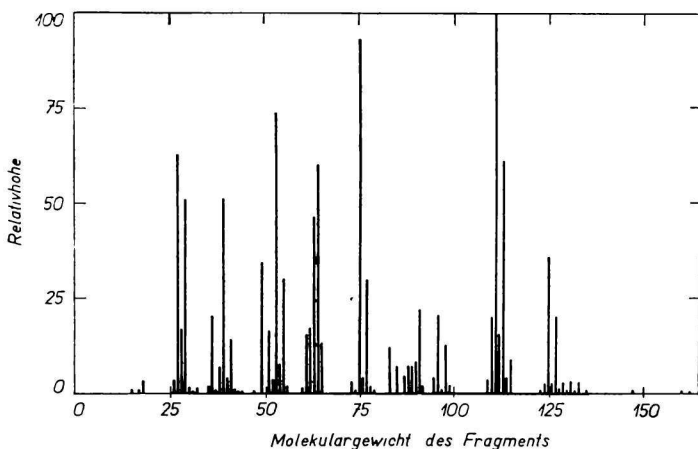


Abb. 2. Massenspektrum des 1,2,2-Trichlorbutans.

Tabelle 2

Kennzahlen der reinen Trichlorbutan-Fractionen

Isomer	Sp. [°C/Torr]	Chromato- graphischer Reinheits-Grad [%]	Experimentelle Daten		Literatur-Angaben	
			Brechungs-Index [n_D^{20}]	Dichte [g cm ⁻³]	Brechungs-Index [n_D^{20}]	Dichte [g cm ⁻³]
1,2,2-Trichlorbutan	92,0/100	99,1	1,4665	1,2739	—	—
1,1,2-Trichlorbutan	93,3/100	98,6	n_D^{25} 1,4653	1,2923	n_D^{25} 1,4667 [7]	d_4^{25} 1,2787 [7]
1,2,3-Trichlorbutan	98,5/100	99,5	1,4779	1,3085	1,4790 [2]	1,3164 [2]
1,2,4-Trichlorbutan	139,5/203	94,6	1,4848	1,3149	1,4820 [8]	1,3175 [8]

Intensität des intensivsten Molekular-Fragmentes mit dem m/e -Wert 111 besitzt, das dem Ion $(M-CH_2Cl)^+$ entspricht. Im Spektrum des 1,2,2-Trichlorbutans treten weiters intensive Signalgruppen auf, die den Ionen mit m/e 125, 111, 75, 64, 53, 49, 39, 29, 27 und den entsprechenden Isotopen Peaks entsprechen. Diese entsprechen im wesentlichen dem Zerfall der Polychlorkohlenwasserstoffe im Massenspektrograph durch Dehydrochlorierung, bzw. Dechlorierung [10–12].

Das mittels des Massenspektrums bestimmte Molekulargewicht, zusammen mit der Elementaranalyse, haben eindeutig bestätigt, daß die untersuchte Substanz das Trichlorbutan ist.

Die Bestimmung der Lage der Chloratome im Trichlorbutan-Molekül gelang durch die Auswertung des NMR-Spektrums.

Im registrierten NMR-Spektrum traten drei Gruppen von magnetischen Resonanz-Absorptions-Maxima auf: ein Triplett bei 1,07 δ -Einheiten (p.p.m.), ein Quartett bei 2,26 p.p.m. und ein Singlett bei 3,91 p.p.m.

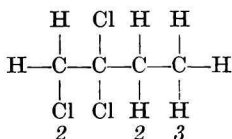
Das Triplett entspricht der Interaktionsresonanz der Methylengruppen-Wasserstoffatome mit denjenigen der Methylengruppe.

Das Quartett hat seinen Ursprung in der Interaktion der Wasserstoffe der Methylengruppe mit der Methylgruppe.

Das Singlett in dem registrierten NMR-Spektrum gehört den Wasserstoffatomen am Kohlenstoff an, dessen benachbarter Kohlenstoff keine Wasserstoffatome bindet und mit letzterem durch eine einfache σ -Bindung verknüpft ist. (In unserem Falle ist dies ein Resonanzmaximum der CH_2Cl -Gruppe.)

Aus der integralen Aufzeichnung des NMR-Spektrums wurde festgestellt, daß das Intensitätsverhältnis der einzelnen Maxima 2 : 2 : 3 beträgt, was dem Verhältnis der Wasserstoffatome im Molekül des 1,2,2-Trichlorbutans entspricht.

Auf Grund der Analyse des NMR-Spektrums der Komponente 2 (welche das Trichlorbutan darstellt), kann man von allen möglichen Isomeren des Trichlorbutans der Komponente 2 die einzig mögliche Struktur zusprechen:



aus der hervorgeht, daß die Komponente 2 tatsächlich das 1,2,2-Trichlorbutan ist.

Zum Beweis dieser Tatsache konnte auch das Infrarotspektrum des 1,2,2-Trichlorbutans verwendet werden, aus dem ersichtlich war, daß der untersuchte Stoff ein gesättigter chlorierter Kohlenwasserstoff ist (Wellenzahlen 650–680 cm^{-1} , Abwesenheit einer Doppel- bzw. Dreifach-Bindung), und sowohl eine Methyl- (Maximum bei 2930 cm^{-1}), als auch die Methylene-Gruppe (Wellenzahlen 2850, 1470, 725 cm^{-1}) enthält.

Wir danken Herrn Ing. A. Švec (Lehrstuhl für Kern-Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Komenský-Universität, Bratislava) für die Aufzeichnung des Massenspektrums. Herrn RNDr. M. Vida (Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Slowakischen Technischen Hochschule, Bratislava) danken wir für die Aufnahme des NMR-Spektrums.

Literatur

1. Sufčák, M., *Chem. Průmysl* **16**, 360 (1966).
2. Tiščenko, D. und Čurbakov, A., *Zh. Obshch. Khim.* **6**, 1553 (1936).
3. Tiščenko, D. und Čurbakov, A., *Zh. Obshch. Khim.* **19**, 318 (1946).
4. Henne, A. L. und Hinkamp, J. B., *J. Amer. Chem. Soc.* **67**, 1195 (1945).
5. Tiščenko, D. und Čurbakov, A., *Zh. Obshch. Khim.* **7**, 106 (1924).
6. Garšenovič, A. J. und Kostučenko, V. M., *Zh. Prikl. Khim.* **39**, 1160 (1966).
7. Brown, H. C. und Ash, A. B., *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 4019 (1955).
8. Farberov, M. I. und Ustavščikov, B. F., *Zh. Obshch. Khim.* **25**, 2071 (1955).
9. Horner, L. und Schläfer, L., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **635**, 31 (1960).
10. McLafferty, F. W., *Anal. Chem.* **34**, 2 (1962).
11. Valovoj, V. A. und Poljakova, A. A., *Zh. Org. Khim.* **3**, 842 (1967).
12. Valovoj, V. A. und Poljakova, A. A., *Zh. Org. Khim.* **3**, 960 (1967).

Übersetzt von M. Čiha