

Mucochloresäure ist wie hier beschrieben auch technisch leicht zugänglich. Sie ist überaus reaktionsfähig. Die Säure und einige ihrer Derivate sind als Fungizide³⁾, Herbizide⁴⁾ und Insektizide⁵⁾ verwendet worden. Eingegangen am 24. August 1960 [Z 966]

¹⁾ Vgl. z. B. D. T. Mowry, J. Amer. chem. Soc. 72, 2535 [1950]. — ²⁾ Vgl. E. Kutz u. R. L. Shephard, J. Amer. chem. Soc. 75, 4597 [1953]. — ³⁾ E. E. Gilbert, DBP 1056415 (1957), Allied Chemical Corp. — ⁴⁾ D. T. Mowry u. N. R. Piesbergen, US-Pat. 2628163 (1953) Monsanto Chemical Comp. — ⁵⁾ H. D. Brown, US-Pat. 2636840 (1953), Merck u. Co.

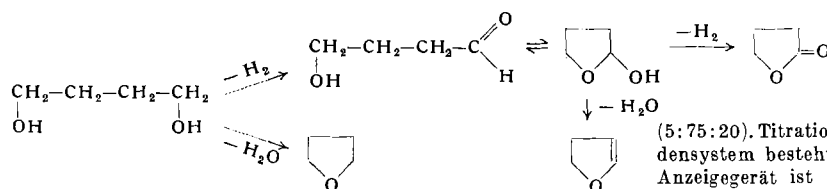
2.3-Dihydrofurane

Von Dr. PETER DIMROTH
und Dr. HEINRICH PASEDACH

Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG,
Ludwigshafen am Rhein

2.3-Dihydrofurane sind bisher nur durch Isomerisierung von 2.5-Dihydrofuran mit Kalium-tert.-butylat¹⁾ und durch Dehydratisierung von γ -Acetopropanol zugänglich.

Bekanntlich liefert die katalytische Dehydrierung von Butandiol-(1,4) in guter Ausbeute γ -Butyrolacton²⁾. Das als Zwischenstufe auftretende cyclische Halbacetal des γ -Hydroxy-butyralsdehyds konnte isoliert werden³⁾.



Um der Dehydratisierung des cyclischen Halbacetals vor der Dehydrierung zum γ -Lacton den Vorzug zu geben, benötigt man einen selektiv wirkenden Dehydrierungs-Katalysator. Da die Abspaltung von Wasser reversibel ist, muß das Gemisch aus 2.3-Dihydrofuran und Wasser dem Einfluß des Katalysators rasch entzogen werden. Diese Bedingungen ließen sich verhältnismäßig einfach verwirklichen⁴⁾: Das γ -Diol wird in Gegenwart eines Kobalt-Katalysators bis zur lebhaften Wasserstoff-Entwicklung erhitzt. In dem Maße wie das Gemisch aus Dihydrofuran und Wasser abdestilliert, tropft man frisches Diol hinzu. Bewährt hat sich ein nach B. W. Hawk⁵⁾ hergestellter Kobalt-Kieselgur-Katalysator.

Aus Hexandiol-(2,5) erhält man auch mit einem weniger selektiv wirkenden Kupfer-Chromoxyd-Katalysator brauchbare Ausbeuten an 2.5-Dimethyl-2.3-dihydrofuran.

In 1.1- oder 1.4-Stellung disubstituierte Dirole geben einheitliche Dihydrofurane. Dagegen entstehen aus den 1-monosubstituierten Diolen beide möglichen Isomeren:

| | Reakt.-Temp. [°C] | Produkt | Kp [°C] | Ausb. [%] |
|--------------------------|-------------------|-------------------------------|---------|-----------|
| Butandiol-(1,4) | 210–230 | 2.3-Dihydrofuran | 54–55 | 81 |
| Pentandiol-(1,4) | 195–200 | 2-Methyl-2.3-dihydrofuran | 72 | 83 |
| | | 5-Methyl-2.3-dihydrofuran | 79–80 | |
| | | 2.2-Dimethyl-2.3-dihydrofuran | 78–79 | |
| 4-Methylpentandiol-(1,4) | 195–200 | 2.5-Dimethyl-2.3-dihydrofuran | 92 | 76 |
| Hexandiol-(2,5) | | | | |

Ausbeuteverluste lassen sich auf Nebenreaktionen zurückführen. So wurden 3–6 % γ -Tetrahydrofuryl-hydroxybutyraldehyd (Kp₁₂ 84 °C) isoliert. Da das aus Hexandiol-(2,5) entstehende 2.5-Dimethyl-2.3-dihydrofuran verhältnismäßig schnell hydrolysiert, kann das Rohprodukt bis zu 50 % Hexan-2-ol-5-on enthalten.

2.3-Dihydrofurane sind nur wasserfrei längere Zeit haltbar. 2.5-Dimethyl-2.3-dihydrofuran ist autoxydabel. Nur sorgfältig von Peroxyden befreites Produkt kann gefahrlos destilliert werden. 2.3-Dihydrofurane reagieren wie offenkettige Vinyläther, sind aber in der Regel reaktionsfähiger. Ihre Polymerisation wird schon

durch sehr schwache Säuren ausgelöst. 2.3-Dihydrofurane eignen sich wie 2.3-Dihydrofuran zum reversiblen Schutz alkoholischer Hydroxylgruppen.

Eingegangen am 24. August 1960 [Z 967]

¹⁾ R. Paul, H. Fluchaire u. G. Collardean, Bull. Soc. chim. France 1950, 668. — ²⁾ W. Reppe u. Mitarb., Liebig Ann. Chem. 596, 158 [1956]. — ³⁾ K. Adam u. K. Wimmer, DBP 832291 (1950), BASF. — ⁴⁾ H. Pasedach u. P. Dimroth, DBP 1064957 (1958), BASF. — ⁵⁾ K. Wimmer in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Georg Thieme, Stuttgart 1955, Bd. IV/2, S. 184.

Potentiometrische Titration aliphatischer und aromatischer Amine

Von Dr. WALTER HUBER

Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG,
Ludwigshafen am Rhein

Aliphatische und aromatische Amine unterscheiden sich im pK-Wert um etwa 5 Einheiten, lassen sich also gut nebeneinander bestimmen. Man verwendet nichtsaure, stark polare Lösungsmittel, z. B. Acetonitril, Nitrobenzol, Nitromethan. Als Titrationsmittel dient Perchlorsäure in Dioxan. Primäre und tertiäre Amine lassen sich selektiv bestimmen durch Kondensation der NH₂-Gruppe mit Salicylaldehyd zur Schiff'schen Base, deren Basizität sehr gering ist, oder durch Acetylierung der primären und sekundären Amine mit Essigsäureanhydrid zu nichtbasischen Produkten. Durch eine Kombination dieser Methoden sollten sich alle sechs möglichen Amin-Funktionen nebeneinander bestimmen lassen.

Als Lösungsmittel verwenden wir ein Gemisch aus Eisessig, Dioxan und Nitromethan (5:75:20). Titrationsmittel ist Perchlorsäure in Dioxan; das Elektroden-system besteht aus einer Glas- und einer Kalomelektrode. Anzeigergerät ist ein automatischer Potentiometerschreiber. Ein Testgemisch aus Butylamin, Dibutylamin, Trimethylamin, Anilin, Methylanilin und Pyridin konnte mit drei Titrationen quantitativ analysiert werden:

Die erste Titration erfaßt die Summe der aliphatischen und aromatischen Amine.

Vor der zweiten Titration wird Essigsäureanhydrid zugesetzt. Man erfaßt tertiäre aliphatische und tertiäre aromatische Amine.

Nach Einwirkung von Salicylaldehyd wird zum dritten Mal titriert. Man findet drei Sprünge: 1. Sprung = sek. + tert. aliphatische Amine. 2. Sprung = sek. + tert. aromatische Amine + Schiff'sche Basen prim. aliphatischer Amine. 3. Sprung = Schiff'sche Basen prim. aromatischer Amine.

Angaben über Genauigkeit und allgemeine Anwendbarkeit des Verfahrens sind kaum möglich. Am besten lassen sich tertiäre Amine bestimmen, da sie direkt erfaßt werden. Die Genauigkeit entspricht der üblicher Bestimmungen mit einem automatischen Titriergeät. Primäre aromatische Amine werden zwar auch direkt erfaßt, aber in einem ungünstigen Potentialbereich, in dem die Sprünge flach sind. Die übrigen Amine werden aus Differenzen bestimmt mit allen Konsequenzen, die sich aus verschiedenen Mengenverhältnissen für die Genauigkeit ergeben. Die Methode ist sicher nicht auf alle denkbaren Amin-Gemische anwendbar. Bei Aminen mit ungewöhnlichen pK-Werten, z. B. bei Diaminen, kann sie versagen. Infolge Überlappung können unauswertbare Kurven entstehen, doch sind solche Fälle relativ selten. Am besten vergleicht man nach einer Probetitrations die Potential-sprünge mit denen bekannter Substanzen, da im nichtwäßrigen Medium die Reproduzierbarkeit der Absolutpotentiale gering ist. Andere Störungen werden durch Wasser und NH₃ hervorgerufen. Wassergehalte über 1 % verschlechtern den Potential-sprung, NH₃ setzt sich unvollständig und nicht reproduzierbar mit Salicylaldehyd um. Organische Säuren in kleiner Menge stören nicht. Es kommt selten vor, daß alle möglichen Aminarten zusammen vorliegen. Daher sind häufig Vereinfachungen möglich.

Eingegangen am 24. August 1960 [Z 968]

Über ein isomeres Dicyclopentadien

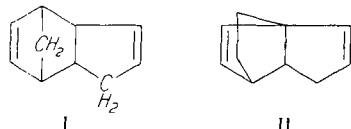
Von Dr. WOLFGANG SCHRÖDER

Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG,
Ludwigshafen am Rhein

Bei der Einwirkung erhöhter Temperatur auf (normales) Dicyclopentadien (I) lagert sich dieses in eine isomere Form um. Die besten Ausbeuten (ca. 30 %) werden erhalten, wenn man die Normalform in 20-proz. Lösung in Schwefelkohlenstoff bzw. in reinen oder chlorierten Kohlenwasserstoffen im Autoklaven bei etwa 50 atm 2 bis 4 h auf 180–200 °C erhitzt. Nach destillativer Entfernung des leichtsiedenden Lösungsmittels läßt sich das isomere

Dicyclopentadien durch Vakuumdestillation von anderen Reaktionsprodukten und restlichem n-Dicyclopentadien abtrennen. Das Isomere unterscheidet sich vom Normalen deutlich durch den Brechungsindex n_D^{20} (n-Form: 1,5113; i-Form: 1,5076) sowie durch die Spektren. Die Konstanz der beiden C=C-Doppelbindungsschwingungsfrequenzen im Raman-Spektrum zeigt, daß die Art der Doppelbindungen erhalten geblieben ist, während im Bereich der C—C-Gerüstschwingungen Frequenz- und Intensitätsänderungen erkennbar sind. Die gleichen Aussagen lassen sich aus dem Vergleich der IR-Spektren gewinnen. Die den C=C-Doppelbindungsschwingungen zugeordnete Bande bei 6,3 μ ist samt der Schulter bei 6,2 μ im isomeren Dicyclopentadien unverändert. Bei den sich nach kleineren Frequenzen anschließenden C—C-Gerüstschwingungen erkennt man auch hier charakteristische Änderungen. Die Spannung der die C=C-Doppelbindungen enthaltenden Ringe im Normal- und Isomer-Dicyclopentadien ist also gleich, d. h. sie besitzen die gleiche Anzahl von C-Atomen.

Es wurde festgestellt, daß das Isomer-Dicyclopentadien nicht direkt in das (monomere) Cyclopentadien aufgespalten werden kann, sondern sich zwischen 180° und 240°C mit einer Aktivierungsenergie von ca. 8 kcal/Mol in das n-Dicyclopentadien umlagert, das dann seinerseits mit einer Aktivierungsenergie von 31 kcal/Mol monomerisiert wird. Für das isomere Dicyclopentadien wird auf Grund der Untersuchungen Strukturformel II vorgeschlagen.



Die spektroskopischen Untersuchungen wurden von G. Matz und H. Günzler ausgeführt.

Eingegangen am 16. September 1960 [Z 981]

Neuartiges Katalysatorsystem zur Polymerisation von Äthylen

Von Dr. AUGUST WEICKMANN

Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

Die Reduktion von $TiCl_4$ durch Al in aliphatischen Kohlenwasserstoffen wird durch Mitverwendung von Alkoholen bedeutend erleichtert. Es ist dabei im wesentlichen folgender Reaktionsverlauf zu erwarten:

1. $3 TiCl_4 + 3 ROH \rightarrow 3 TiCl_3(OR) + 3 HCl$
2. $3 TiCl_3(OR) + Al \rightarrow 3 TiCl_2(OR) + AlCl_3$
3. $3 TiCl_2(OR) + AlCl_3 \rightarrow$ Disproportionierungen
 - a) $TiCl_2(OR) + AlCl_3 \rightarrow TiCl_3 + AlCl_2(OR)$
 - b) $2 TiCl_2(OR) + AlCl_3 \rightarrow 2 TiCl_3 + AlCl(OR)_2$
 - c) $3 TiCl_2(OR) + AlCl_3 \rightarrow 3 TiCl_3 + Al(OR)_3$

Mit Ausnahme von $Al(OR)_3$ sind $TiCl_2(OR)$ und Al-Chloralkoholate analytisch nachgewiesen worden. Da ein Teil des Chlorwasserstoffs vom Al verbraucht wird, entsteht zusätzliches $AlCl_3$, das ebenfalls in die Disproportionierungsreaktion eingehen kann.

Wenn keine Aufteilung des Reaktionsproduktes vorgenommen wird, enthält die entstandene Katalysatorsuspension die genannten Verbindungen nebeneinander in Verhältnissen, die von der Menge des betr. Alkohols abhängen. Vorzugsweise verwendet man auf 1 Mol $TiCl_4$ 1,1 bis 1,2 Mol Alkohol und 1 bis 2 g-Atome Al.

Mit solchen Katalysatoren kann man Äthylen bei 10 bis 50 atm von 80°C an polymerisieren¹⁾. Bei Lösungspolymerisationen sind Temperaturen von 140–160°C erforderlich. Das entstehende Polyäthylen zeichnet sich durch einen sehr geringen Gehalt an Methylgruppen (0,5–1,5/1000 C je nach Molekulargewicht) aus, die im wesentlichen durch die Endgruppen gegeben sind. Die Zahl der endständigen Doppelbindungen ist von derselben Größenordnung (0,5–1,5 pro 1000 C), die der mittelständigen Doppelbindungen (trans) beträgt 0,1–1,0/1000 C, je nach Molekulargewicht. Die Molekulargewichte der nach dem obengenannten Molverhältnis hergestellten Polymerisate liegen zwischen 100 000 bis 250 000 (n. Überreiter-Skala).

Ein Gemisch von 6000 cm³ Oktan, 2280 g $TiCl_4$ (12 Mol) und 372 g Al-Pulver (13,75 g-Atome) wird unter gutem Rühren auf eine Temperatur von 40–45°C gebracht. Innerhalb 3 h tropft man 636 g Alkohol (13,8 Mol) in einem solchen Tempo zu, daß die Reaktionstemperatur nicht über 50°C steigt. Während der nächsten 6 h läßt man das Gemisch durch die Reaktionswärme auf 95°C kommen, wobei man wiederholt kühlen muß. Sobald die Temperatur zu fallen beginnt, erwärmt man noch 6 h auf 102–105°C. 600 cm³ der Katalysatorsuspension (entspr. Katalysator aus 1 Mol $TiCl_4$) werden mit 30 l Oktan in einem 150 l-Rührautoklaven unter einem Äthylen-Druck von nicht mehr als 20 atm auf 140°C erhitzt. Infolge der Reaktionswärme steigt die Temperatur auf 150–155°C. Mit fort-

schreitender Polymerisation bei dieser Temperatur werden 50 l Oktan zugepumpt (pro min etwa 50 cm³). Nach 18 h wird die Polymerisation abgebrochen und die hochviscose Lösung in einen unter dem Autoklaven befindlichen, mit 170 l Oktan und 5 l Propanol gefüllten Rührkessel gedrückt. Das Polyäthylen scheidet sich aus und wird durch intensives Rühren mit einem Propellerrührer fein verteilt. Nach dem Erkalten trennt man die Katalysatorlösung und die Hauptmenge des Oktans durch Zentrifugieren ab, rührt den erhaltenen Polyäthylen-Kuchen nochmals mit einem Gemisch aus Oktan und Propanol intensiv durch und zentrifugiert wieder. Das nun vorliegende, rein weiße Polymerisat wird mit Wasserdampf vom Oktan befreit und schließlich im Vakuum getrocknet. Es werden 18 kg Polyäthylen mit folgenden Eigenschaften erhalten: Fp 130–132°C, Molgewicht 150 000 (n. Überreiter), $\eta = 1,95$ (Dekalin, 130°C), Graderwert 1,78, Dichte 0,96, Röntgenkristallinität 91 %.

Eingegangen am 21. September 1960 [Z 985]

¹⁾ M. Jahrstorfer, H. Spänig u. A. Weickmann, DBP 1072389 (1956), BASF.

Zum thermischen Abbau von Polyäthylen und Polypropylen

Von Dr. KARL WISSEROTH

Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

Es wurde vermutet, daß die Sprengungswahrscheinlichkeit einer C—C-Bindung beim rein-thermischen Abbau (Cracken) von linearem Polyäthylen innerhalb großer Moleküle höher ist als innerhalb kleiner Moleküle. Diese Vermutung stützt sich auf Vorstellungen über den Energieaustausch zwischen den Valenzschwingungen. Es ist zu erwarten, daß dieser Austausch innerhalb eines Moleküls leichter verläuft als zwischen verschiedenen Molekülen.

Bei Annahme einer konstanten Sprengungswahrscheinlichkeit, d. h. entgegen unserer Erwartung Unabhängigkeit von der Molekülgröße, läßt sich leicht folgender theoretischer Zusammenhang zwischen der Crack-Zeit t und dem resultierenden mittleren Polymerisationsgrad \bar{X} , bzw. Molekulargewicht \bar{M} herleiten. Die Anzahl der in einer Probe je Minute erfolgenden Bindungssprengungen sei $S^{(1)} = \text{const.}$ Jede Sprengung bedeutet eine Zunahme der Gesamtteilchenzahl N um je ein weiteres Teilchen. Mit N_0 als der anfänglichen Teilchenzahl ergibt sich nach einer Zeit t

$$N = N_0 + S^{(1)} \cdot t \quad (1)$$

Da die Gesamtmasse während des Abbaues erhalten bleibt, gilt

$$\bar{X} \cdot m \cdot \frac{N}{N_L} = \bar{X}_0 \cdot m \cdot \frac{N_0}{N_L} = g = \text{const.} \quad (2)$$

bzw.

$$\bar{X} = \frac{\bar{X}_0 \cdot N_0}{N} \quad (3)$$

Hierin bedeuten: m = Mol-Gew. der Monomereinheit, N_L = Loschmidt-Zahl, g = Gramm-Menge der Probe.

Aus (1), (3) und (2) folgt mit Beachtung von $\bar{X} \cdot m = \bar{M}$ bzw. $\bar{X}_0 \cdot m = \bar{M}_0$ schließlich

$$\bar{M} = \frac{\bar{M}_0}{1 + \frac{S^{(1)}}{g \cdot N_L} \cdot \bar{M}_0 \cdot t} \quad (4)$$

Zum Vergleich wurde der thermische Abbau von Linear-Polyäthylen und Polypropylen in seinem zeitlichen Verlauf bei verschiedenen Temperaturen und unter peinlichem Anschluß von Sauerstoff bestimmt. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse. In den Spal-

| [°C] | [min] | Linearpolyäthylen $\bar{M}_0 = 400\,000$ | | Polypropylen $\bar{M}_0 = 1\,300\,000$ | |
|------|-------|---|----------------------------|---|----------------------------|
| | | \bar{M} | $S^{(1)}/g \cdot 10^{-17}$ | \bar{M} | $S^{(1)}/g \cdot 10^{-17}$ |
| 300 | 30 | | | 240 000 | 0,681 |
| | 45 | | | 210 000 | 0,535 |
| 325 | 15 | 170 000 | 1,36 | 210 000 | 1,60 |
| | 30 | 100 000 | 1,51 | 98 000 | 1,89 |
| | 45 | 110 000 | 0,89 | 78 000 | 1,62 |
| 350 | 15 | 79 000 | 4,07 | 80 000 | 4,72 |
| | 30 | 47 000 | 3,77 | 40 000 | 4,88 |
| | 45 | 42 000 | 2,86 | 28 000 | 4,68 |
| 375 | 15 | 27 000 | 13,83 | 20 000 | 19,8 |
| | 30 | 22 500 | 8,06 | 9 400 | 21,2 |
| | 45 | 17 500 | 7,32 | 6 200 | 21,5 |
| 400 | 15 | 12 000 | 32,4 | | |
| | 30 | 7 900 | 24,9 | | |
| | 45 | 5 200 | 25,4 | | |

Tabelle 1