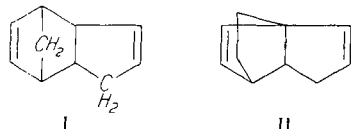


Dicyclopentadien durch Vakuumdestillation von anderen Reaktionsprodukten und restlichem n-Dicyclopentadien abtrennen. Das Isomere unterscheidet sich vom Normalen deutlich durch den Brechungsindex n_D^{20} (n-Form: 1,5113; i-Form: 1,5076) sowie durch die Spektren. Die Konstanz der beiden C=C-Doppelbindungsschwingungsfrequenzen 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

ten 4 und 6 sind die nach (1) errechneten Bindungssprengungszahlen je min und σ ($S^{1/2}/g$) angegeben. Während für Polypropylen innerhalb der Temperaturreihen gute Konstanz beobachtet wird, erkennt man, daß diese Zahl für Polyäthylen keine Konstante ist, sondern daß sie mit abnehmendem mittlerem Mol-Gew. der Probe ständig kleiner wird, womit unsere eingangs geäußerte Vermutung bestätigt sein dürfte. Der Kettenlängeneffekt auf die Bindungssprengung sollte bei Polypropylen im Hinblick auf die durch die Methyl-Seitengruppen bedingte stärkere Verfilzung der verkäulten Molekeln und auch wegen der zusätzlichen Lieferung von Spaltungsenergie aus diesen Methyl-Gruppen weniger ausgeprägt sein. Der beobachtete Effekt kommt beim Cracken von Polyäthylen durch Unterstützung der beim Abbau an sich schon vorliegenden Tendenz zur Ausbildung einer zunehmend homogeneren Mol-Gew.-Verteilung zur Geltung.

Eingegangen am 21. September 1960 [Z 984]

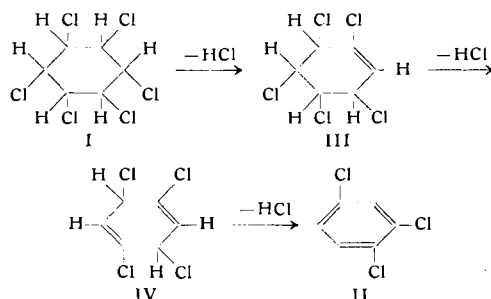
Eine neuartige Reaktion des Schwefels

Von Dr. FRIEDRICH BECKE

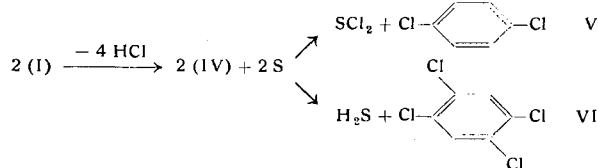
Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG,
Ludwigshafen am Rhein

Aus Hexachloreycyclohexan (I) lassen sich durch Einwirkung von Wärme oder basischen Stoffen leicht 3 Mol HCl abspalten; es entstehen Trichlorbenzole, vor allem II¹). Auch die Abspaltung von 1 Mol HCl unter Bildung von III ist beobachtet worden²).

Da alle Isomeren der Formel I beim Erhitzen als Hauptprodukt II geben, schien es denkbar, daß die Abspaltung von HCl prinzipiell stufenweise über Verbindungen wie III und IV verläuft. Auch kinetische Messungen³) legten dies nahe. II würde dann zwangsläufig durch weitere intramolekulare HCl-Abspaltung aus IV entstehen. Versuche, IV zu isolieren, schlugen bisher fehl⁴).



IV sollte sich dann abfangen lassen, wenn es gelänge, andere Maßnahmen als die der HCl-Abspaltung zu verwenden. Geeignet sollte die Dehydrierung und Abspaltung von Chlor mit Hilfe eines Elements sein, dessen Elektronegativität zwischen der von H und von Cl liegt. Ein solcher Stoff sollte unter Disproportionierung gleichzeitig dehydrieren und unter Chlor-Abspaltung reduzieren können. Diese Voraussetzungen werden von dem Element Schwefel erfüllt, von dem bekannt ist, daß es mit Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen (N besitzt die gleiche Elektronegativität wie Cl) zu disproportionieren vermag⁵). Es erschien zweckmäßig bei Temperaturen zu arbeiten, bei denen reaktionsfähige Schwefelketten vorliegen⁶). Es gelang tatsächlich, durch Erhitzen von I mit Schwefel auf 210–290 °C 2 Mol HCl pro Mol Hexachloreycyclohexan abzuspalten unter gleichzeitiger Bildung von H₂S und SCl₂⁷):



V und VI entstehen in äquimolaren Mengen mit einer Ausbeute von etwa 30 %. Weiter entsteht vorwiegend II, dessen Bildung über IV – auch bei der Reaktion ohne Schwefel – damit gesichert zu sein scheint. Das in geringer Menge entstehende 1,2,3-Trichlorbenzol kann man sich aus den anderen möglichen parachinoiden Formen des Tetrachloreycyclohexadiens gebildet denken. Das in kleiner Menge gefundene 1,3,5-Trichlorbenzol könnte über eine orthochinoide Form entstanden sein.

Schwefel verhält sich völlig anders als stark oxydierende Reagenzien wie z. B. SO₃, das so rasch mit I reagiert, daß es nicht zu einer HCl-Abspaltung kommen kann, sondern gleich Oxydation zu C₆Cl₆ erfolgt⁸).

Eingegangen am 21. September 1960 [Z 982]

¹) T. van der Linden, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 231 [1912]. – ²) St. J. Christol, N. L. Hause u. J. S. Meek, J. Amer. chem. Soc. 73, 674

[1951]. – ³) E. D. Hughes, C. K. Ingold u. R. Pasternack, J. chem. Soc. [London] 1953, 3832. – ⁴) W. Treibs u. G. Fricke, J. prakt. Chem. [4] 2, 274 [1955]. – ⁵) O. Ruff u. E. Geisel, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 2659 [1905]. – ⁶) Vgl. D. M. Gardner u. G. K. Fraenkel, J. Amer. chem. Soc. 76, 5891 [1954]; 78, 3279 [1956]. P. W. Schenk u. U. Thümmel, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 1002 [1959]. – ⁷) DBP 1078556 (1958), BASF (F. Becke). – ⁸) F. Becke u. L. Würtele, Chem. Ber. 91, 1011 [1958].

Carbonylierung aromatischer Halogenverbindungen mit Natriumformiat

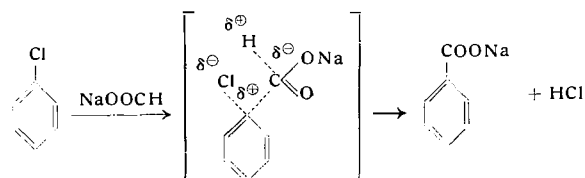
Von Dr. HUGO KRÖPER, Dr. FRIEDRICH WIRTH
und Dr. OTTO HUCHLER

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

Über die Reaktion von Alkylhalogeniden mit Kohlenoxyd und Nickelcarbonyl wurde bereits aus unseren Laboratorien berichtet¹). Auch die Umsetzung aromatischer Halogenverbindungen wurde beschrieben²). Diese letzte Reaktion wurde daraufhin vor allem in den USA untersucht³), jedoch nie technisch verwirklicht, da für die Umsetzung stöchiometrische Mengen Nickelcarbonyl erforderlich sind und molare Mengen Halogenwasserstoffsäuren entstehen, die erhebliche Korrosionsschwierigkeiten verursachen.

Wir versuchten daher in letzter Zeit, die Reaktion in alkalischem Medium durchzuführen. Da die Umsetzung unter Kohlenoxyd-Druck verläuft, entsteht hier primär Alkaliformiat, das auch direkt eingesetzt werden kann. Der Zusatz von Nickel oder Nickelverbindungen beschleunigt die Reaktion. Die Reaktionstemperaturen liegen im Bereich der Zersetzung der Alkaliformiate (290–360 °C). Auf diese Weise gelingt es, aromatische mono- oder p- und m-Dihalogenverbindungen mit guten Ausbeuten in die entspr. Carbonsäuren überzuführen⁴). p-Dichlorbenzol ergibt Terephthalsäure, m-Dichlorbenzol Isophthalsäure, p-Chloranisol Anissäure, β-Chlor-naphthalin β-Naphthoesäure und 4,4'-Dichlordiphenyl 4,4'-Diphenyldicarbonsäure. Ein abweichendes Verhalten zeigen o-Dihalogenverbindungen, die unter den genannten Reaktionsbedingungen keine Phthalsäure ergeben. Auch o-Halogenbenzoesäuren sind der Reaktion nicht zugänglich. Die Reaktion läßt sich nicht auf aliphatische Halogenverbindungen übertragen.

Über den Mechanismus dieser Reaktion sind nur sehr schwer genaue Aussagen zu machen. Da in keinem Fall das Auftreten von Stellungsisomeren beobachtet wurde, ist sowohl ein radikalischer Mechanismus als auch die intermediäre Bildung von Dehydrobenzol ausgeschlossen. Es kommt demnach nur eine ionische Verdrängungsreaktion des Halogens in Frage. Eine Carbonylierung nach dem üblichen Mechanismus⁵) ist sehr unwahrscheinlich, da diese in Gegenwart von verdünntem Alkali unterbleibt und durch einen Überschuß Wasser in keiner Weise gestört wird, während die oben beschriebene Reaktion in Gegenwart von viel Wasser ausbleibt. Wir neigen daher zu der Ansicht, daß die Verdrängung des Halogens durch ein „Formylanion“ erfolgt, dessen Bildung bei Anwesenheit größerer Mengen Wasser wegen der normalen Dissoziation des Natriumformiates ausbleibt:



Die Bildung dieses von der theoretischen organischen Chemie zwar geforderten, aber bisher bei keiner Reaktion beobachteten Formylanions könnte eine Folge der extremen Reaktionsbedingungen sein.

Wie der Zusatz von Nickel den Ablauf der Reaktion katalysiert, können wir bis jetzt noch nicht mit Sicherheit entscheiden, denn die Reaktion verläuft auch bei genügend hohem Kohlenoxyddruck in Abwesenheit von Nickel; die Umwandlungsgeschwindigkeit ist jedoch viel geringer.

Eingegangen am 21. September 1960 [Z 983]

¹) H. Kröper, Naturforsch. Med. Dtschl. 1939–1946 36, 140–142 [1948]. – ²) W. Reppe u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 582, 389 [1953].

– ³) H. Bliss u. R. W. Southworth, US-Pat. 2565461 (1949), Du Pont de Nemours; W. W. Prichard u. G. E. Tabet, US-Pat. 2565462 (1949), Du Pont de Nemours; G. E. Tabet, US-Pat. 2565463, 2565464 (1949), Du Pont de Nemours; H. J. Leibu, US-Pat. 2640071, 2734912 (1951), 2773090 (1953), Du Pont de Nemours. – ⁴) H. Kröper, F. Wirth u. O. Huchler, DBP 1033654, 1052974 (1955), 1062691, 1066574, 1074028 (1957), BASF. – ⁵) H. Kröper, in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1955, Bd. IV/2, S. 393.