

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]

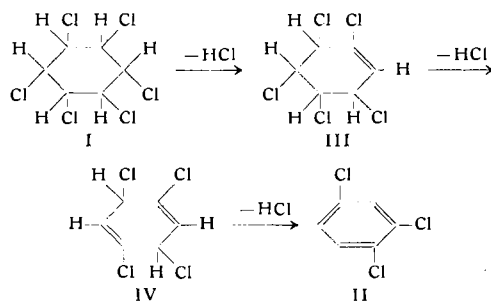
Eine neuartige Reaktion des Schwefels

Von Dr. FRIEDRICH BECKE

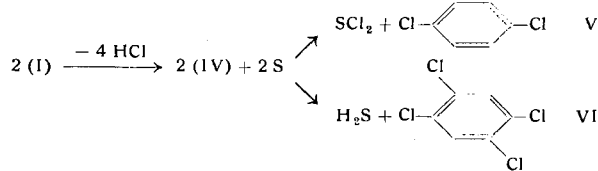
Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG,
Ludwigshafen am Rhein

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

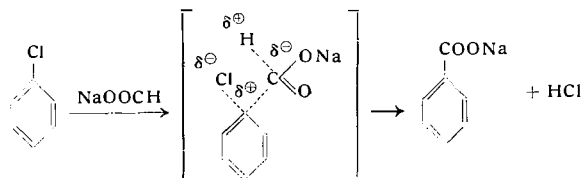
Von Dr. HUGO KRÖPER, Dr. FRIEDRICH WIRTH
und Dr. OTTO HUCHLER

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 Nickel-Verbindungen 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 Kohlenoxydpartialdruck 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. Tabel, US-Pat. 2565462 (1949), Du Pont de Nemours; G. E. Tabel, 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.