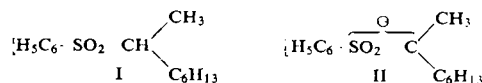


Stereochemie der Elektronen-Delokalisierung unter Beteiligung von d-Orbitalen

E. J. Corey, Cambridge, Mass. (USA)

Die Stabilisierung organischer Anionen oder Lewis-Basen durch ein am negativ geladenen C-Atom befindliches S- oder P-Atom ist das Ergebnis zweier Faktoren: elektrostatische Wechselwirkung und Elektronen-Delokalisierung. Die Delokalisierung von freien Elektronenpaaren oder von π -Elektronen zum Schwefel oder Phosphor ist möglich, da freie 3d-Orbitale vorhanden sind. Beweisend für eine solche Delokalisierung ist u. a. der S-O-Abstand im Dimethylsulfoxyd ($1,47 \pm 0,04 \text{ \AA}$) und Dimethylsulfon ($1,44 \pm 0,03 \text{ \AA}$). Berechnet wurden für eine S-O-Bindung $\approx 1,75 \text{ \AA}$ und für eine S=O-Bindung $\approx 1,50 \text{ \AA}$. Die Bindung zwischen Schwefel und Sauerstoff in den Sulfoxiden und Sulfonen ist also praktisch eine Doppelbindung (O_2pS_3d).

Der Einfluß freier d-Orbitale auf den sterischen Verlauf chemischer Reaktionen wurde u. a. am Phenyl-octyl-(2)-sulfon (I) untersucht. I tauscht in D_2O/C_2H_5OD bei basischer Katalyse H gegen D aus. Die Geschwindigkeit des Austausches ist den Konzentrationen $[DO^-]$ und $[I]$ proportional. Offenbar tritt das Anion II als Zwischenstufe auf. Auch die Racemisierung von I wird basisch katalysiert und verläuft über eine anionische Zwischenstufe, ist aber etwa 41 mal langsamer als der D-H-Austausch. Daraus folgt, daß das Anion II optisch



aktiv ist und etwa 80 mal schneller protoniert wird als es racemisiert. Kinetische Untersuchungen haben gezeigt, daß die Racemisierung von I ihren Grund in der Inversion des Anions II und nicht in einer unspezifischen Protonierung dieser Zwischenstufe hat. [VB 541]

Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie

Goslar, 27. bis 29. September 1961

Aus den Vorträgen:

Nutzbarmachung des Cyanwasserstoff-Gehalts im Koksgas

W. Grimme und E. Ruschenburg, Homberg/Niederrhein

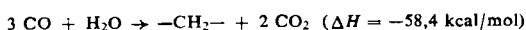
Durch die Schwefelwasserstoff-Naßwäschen von Koksgas fallen Gaskonzentrate („Faulgase“ oder „Schwaden“ genannt) an, die 70–80 Vol.-% H_2S , 5–7 Vol.-% HCN , 10–15 Vol.-% CO_2 und ca. 5 Vol.-% sonstige Koksgas-Bestandteile enthalten. Die in solchen Gasen enthaltene Blausäure läßt sich bei Normaldruck direkt und kontinuierlich, also ohne vorherige Abtrennung der Begleitgase, zu Acetoncyanhydrin umsetzen, wenn das die Umsetzung von Blausäure und Aceton katalysierende Alkali, z. B. KCN oder KOH, in verdünnter wäßriger Lösung im Bereich desjenigen Bodens der Waschkolonnen eingeführt wird, auf dem die größte HCN -Konzentration im Aceton vorhanden ist. Die Aufrechterhaltung eines Wassergehaltes von mindestens 5 Vol.-% im Aceton drängt dabei die Lösung von H_2S und CO_2 im Aceton und damit auch die Bildung von z. B. $KHCO_3$ oder KHS wesentlich zurück. Hierdurch bleibt der Alkalieaufwand klein und katalytisch wirksam. Nach Abtrennung des überschüssigen Acetons aus dem Reaktionsgemisch unter Normaldruck wird bei vermindertem Druck Wasser entfernt und anschließend durch Rektifikation bei vermindertem Druck Acetoncyanhydrin in einer Reinheit gewonnen, die es für die Weiterverarbeitung zu Methacrylsäure-Derivaten, z. B. Methacrylester, geeignet macht.

Durch die wirtschaftliche Nutzbarmachung der Blausäure im Faulgas können im Kokereibetrieb Maßnahmen getroffen werden, die eine möglichst weitgehende Überführung der Blausäure aus dem Koksgas in das Faulgas bezwecken und die bedenklichen Abgänge der Blausäure in Abwässer und Luft verhindern. Das Verfahren wird bereits in einer Betriebsanlage ausgeführt.

Synthese hochschmelzender Paraffine aus Kohlenoxyd und Wasser an suspendiertem Ruthenium

H. Kölbel, K. K. Bhattacharyya und Wolfgang H. E. Müller, Berlin (vorgetr. von H. Hammer)

Suspendiert man metallisches Ruthenium in Wasser und leitet bei Drucken über 50 atü und Temperaturen zwischen 150 und 260 °C Kohlenoxyd durch die Suspension, so bilden sich nach der Bruttogleichung



hochschmelzende, unverzweigte Paraffine mit Schmelzpunkten bis 131 °C, entsprechend Molekulargewichten bis etwa 7000. Bei diesem Verfahren dient das Wasser gleichzeitig als Reaktand, Suspensionsträger, Wärmeübertragungsmedium und direktes Kühlmedium.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist etwa proportional dem CO -Partialdruck; die scheinbare Aktivierungsenergie beträgt 12 kcal/mol bei 75 atü und sinkt auf 7 kcal/mol bei 200 atü. Das mittlere Molekulargewicht der Produkte steigt mit dem Druck und sinkt mit steigender Temperatur. Es können bis zu 95 % des eingesetzten CO in kondensierte Produkte überführt werden; an gasförmigen Kohlenwasserstoffen bilden sich nur kleine Mengen CH_4 .

Kalthydrierung von C_3 -Fraktionen in flüssiger Phase

W. Krönig, Leverkusen

Propylen, das durch Pyrolyse erzeugt wird, enthält Methylacetylen und Allen, die bei der Weiterverarbeitung stören. Die Entfernung dieser Verunreinigungen durch selektive Gasphasehydrierung ist mit Nachteilen verbunden. Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet, bei welchem die C_3 -Fraktion in flüssiger Phase (und zwar in der Rieselfphase) zwischen etwa 10 und 20 °C mit hohen Durchsätzen über fest im Reaktionsraum angeordneten palladium-haltigen Katalysatoren selektiv hydriert wird. Die unerwünschten Begleiter werden ohne Verluste an Propylen vollständig entfernt. Dieses als „Kalthydrierung“ bezeichnete Verfahren hat sich in einer technischen Anlage bewährt; nach mehr als einjähriger Betriebszeit hat die Aktivität des Katalysators noch nicht nachgelassen. Die Kalthydrierung läßt sich auch für andere Kohlenwasserstoff-Fractionen vorteilhaft anwenden.

Über die Alkenylierung von Aromaten

K. E. Möller, Mülheim/Ruhr

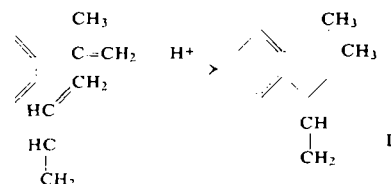
Bei 60 bis 65 °C läßt sich Benzol mit Butadien in Gegenwart von 95-proz. Phosphorsäure alkenylieren, wobei in etwa 60 % Ausbeute (bezogen auf Butadien) ein Gemisch isomerer Phenylbutene folgender Zusammensetzung entsteht:

86,4 %	trans-1-Phenylbuten-(2)
8,0 %	cis-1-Phenylbuten-(2)
5,5 %	3-Phenylbuten-(1)
0,1 %	4-Phenylbuten-(1)

Die Entstehung dieser vier Isomeren läßt sich durch 1,4- bzw. 1,2-Addition von Benzol an Butadien erklären. Eine Isomeri-

sierung der primär entstandenen Kohlenwasserstoffe, etwa zu 1-Phenylbuten-(1), findet unter den Reaktionsbedingungen nicht statt. Die Alkenylierung des Toluols bzw. der Xylole führt zu den entsprechenden o- bzw. p-Substitutionsprodukten.

Bei der Umsetzung von Styrol bzw. α -Methylstyrol erfolgt Ringschluß unter Ausbildung eines Vinylindan-Systems, das je nach den Reaktionspartnern, zu denen neben Butadien auch Isopren gehört, verschiedenartig substituiert ist. So entsteht z. B. aus α -Methylstyrol und Butadien 1.1-Dimethyl-3-Vinylindan (I), K_{p760} 221,28 °C, $n_D^{20} = 1,5197$.



Neues Veresterungsverfahren für Terephthalsäure in der Wirbelschicht

R. Novotny, Essen

Es wurde ein kontinuierliches Verfahren zur Veresterung von Terephthalsäure mit Methanol in einer Wirbelschicht in Gegenwart von Katalysatoren entwickelt. Als Katalysator mit den optimalsten Eigenschaften wurde ein oberflächenaktives Kieselgel ermittelt, das im Gemisch mit Terephthalsäure bei 280–290 °C und Atmosphärendruck durch überhitztes Methanol als Wirbel- und Reaktionsgas im Reaktor im Zustand des Wirbels gehalten wird. Bei der in zwei Stufen ablaufenden katalytischen Reaktion wird zunächst die Terephthalsäure zum Terephthalsäure-monomethylester umgesetzt, der anschließend in der Gasphase am Kontakt zum Terephthalsäure-dimethylester reagiert. Das aus dem Wirbelschichtreaktor entweichende Gasgemisch von Dimethylterephthalat, Methanol und Reaktionswasser kann durch frak-

tionierte Kondensation in Terephthalsäure-dimethylester und Methanol/Wasser getrennt werden.

Der wesentliche Vorteil dieses Verfahrens liegt vor allem in der Möglichkeit einer kontinuierlichen Veresterung unter Atmosphärendruck, dem hohen Umsatz an Terephthalsäure (1500 g Terephthalsäure/l Kontakt·h), der nahezu quantitativen Ausbeute an Terephthalsäure-dimethylester sowie dem außerordentlich niedrigen Gehalt an Monoester im Reaktionsprodukt.

Benzolgewinnung durch Dealkylieren von Toluol. Das Shell-Bextol-Verfahren

E. F. Roelofsen, Den Haag

Die Benzolerzeugung durch thermische und katalytische Hydrodealkylierung von Toluol wurde im Laboratorium und in einer halbertechnischen Anlage untersucht. Die thermische Reaktion verläuft bei Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff zur Hauptsache nach folgender Geschwindigkeitsgleichung.

$$\frac{d[\text{Toluol}]}{dt} = -k [\text{Toluol}] [\text{H}_2]^{1/2}$$

Der katalytische Prozeß, der technisch vorteilhafter erscheint als der thermische Prozeß (keine Kohleabscheidung, geringere Mengen an schweren Kondensationsprodukten), wurde zum großtechnischen „Bextol-Prozeß“ ausgearbeitet. In der großtechnischen Anlage wird ein hoher Wasserstoff-Partialdruck im Reaktor aufrecht erhalten, indem man wasserstoff-reiches Gas im Kreislauf führt. Das bei der Reaktion entstehende Methan wird aus dem Kreislaufgas zum großen Teil durch einfache Ölwäsche entfernt. Durch Tonerde-Behandlung und konventionelle Destillation wird das Benzol auf Nitration-grade-Qualität (ASTM und NBA) gereinigt.

Bei einem Wasserstoff-Verbrauch von nur 2 Mol/Mol erzeugtes Benzol erhält man das Benzol in einer Ausbeute von 96 % (Nitration-grade-Qualität), wenn man von Toluol-Extrakt aus einem katalytischen Reformat ausgeht. [VB 545]

RUNDSCHAU

Heptalen (I), die lange gesuchte bicyclische Verbindung mit $4n\pi$ -Elektronen ($n = 3$), konnte von H. J. Dauben jr. und D. J. Bertelli dargestellt werden. Eine eisgekühlte, etwa 0,005 m Lösung von 1-Heptalenium-tetrafluorborat [I] in CHCl_3 wurde mit überschüssigem Trimethylamin (gelöst in CHCl_3) versetzt. Nach Abfiltrieren des Trimethylammonium-tetrafluorborats und chromatographischer Aufarbeitung wurde I als dunkelgelbes bis rotbraunes, viscoses Öl isoliert, das auch bei -78 °C nicht kristallisierte. Die Verbindung polymerisiert an der Luft oder bei gelindem Erwärmen, ist aber unter Luftausschluß in Substanz bei -78 °C, in verd. Lösung auch bei +25 °C, relativ stabil. Die Struktur wird besonders durch das

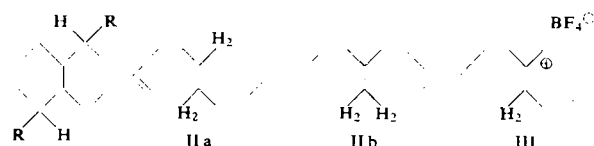


Protonenresonanzspektrum (typisches AB_2X_2 -Spektrum mit Absorptionen nur im „Vinyl“-Bereich) sowie durch die Rückprotonierung zum 1-Heptalenium-Ion beim Behandeln der Cyclohexan-Lösung mit konz. Schwefelsäure bewiesen, ferner durch die katalytische Hydrierung zu Bicyclo[5.5.0]dodecan. Mit Brom bildet I rasch einen wasserlöslichen, gelben Niederschlag, offenbar Bromheptalenium-bromid. Die bisher untersuchten Eigenschaften zeigen für I eher den Charakter eines cyclischen Polyens als den eines aromatischen Systems an. / J. Amer. chem. Soc. 83, 4659 (1961) / -Ko.

[Rd 19]

[1] H. J. Dauben u. D. J. Bertelli, J. Amer. chem. Soc. 83, 4657 (1961), vgl. die folgende Notiz.

Das 1-Heptalenium-Ion wurde von H. J. Dauben jr. und D. J. Bertelli als Tetrafluorborat synthetisiert: 1,5-Naphthalindicarbonsäure wurde mit $\text{Na/C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in flüss. NH_3 bei -78 °C zu 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin-1,5-dicarbonsäure (Ia) reduziert. Weitere Reduktion mit LiAlH_4 ergab das Diol Ib (Fp 73–75 °C), welches in das Ditosylat Ic (Fp 114–117 °C, Zers.) übergeführt wurde. Die solvolytische Umlagerung von Ic in reiner Essigsäure in Gegenwart von NaH_2PO_4 nach der Ringerweiterungsmethode von Nelson et al. [2] lieferte ein



Ia: R = COOH
Ib: R = CH_2OH
Ic: R = CH_2OTos

Gemisch von 1,5- und 1,10-Dihydroheptalen (IIa und b) als gelbliches, an der Luft polymerisierendes Öl. Bei Behandlung mit Triphenylmethyl-tetrafluorborat geht das Gemisch aus IIa und IIb rasch unter Hydridionen-Abspaltung in 1-Heptalenium-tetrafluorborat (III) über, leuchtend gelbe Würfel, die an der Luft mäßig stabil sind. Die Struktur wird u. a. durch das Protonenresonanzspektrum bewiesen. Das 1-Hepta-

[2] N. A. Nelson, J. H. Fassnacht u. J. U. Piper, J. Amer. chem. Soc. 83, 206 (1961).