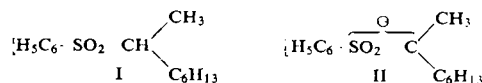


Stereochemie der Elektronen-Delokalisierung unter Beteiligung von d-Orbitalen

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

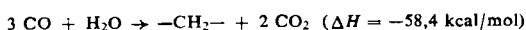
Durch die Schwefelwasserstoff-Naßwäschen von Koksgas fallen Gaskonzentrate („Faulgase“ oder „Schwaden“ genannt) an, die 70–80 Vol.-% H_2S , 5–7 Vol.-% HCN , 10–15 Vol.-% CO_2 und ca. 5 Vol.-% sonstige Koksgas-Bestandteile enthalten. Die in solchen Gasen enthaltene Blausäure läßt sich bei Normaldruck 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-