

molekularen Carbonsäuren, z. B. Carboxymethylcellulose [18]. Auch in diesem Falle tritt eine Oberflächenreaktion ein. Vermutlich reagieren die dem Träger zugewendeten Carboxylgruppen mit der Metalloberfläche

[18] DBP. 1091433 (20. Apr. 1961) Minnesota Mining & Manufacturing Comp., Erf.: C. L. Jewett, J. M. Case u. J. F. Dowdall; US.-Pat. 2760431 (28. Aug. 1956) A. B. Dick, Erf.: J. L. Beatty.

unter Bildung von Salzen, während vom Träger abgewandte Carboxylgruppen die Diazoniumsalz-Schicht binden. Die bei der Belichtung entstehenden Produkte dürften sich wiederum esterartig mit der Zwischenschicht verbinden, die ihrerseits fest auf dem Träger haftet.

Eingegangen am 5. Juli 1962 [A 249]

Zur Kinetik des homogenen Zerfalls von Chlorkohlenwasserstoffen in der Gasphase

VON DR. F. ERBE, DR. TH. GREWER UND DR. K. WEHAGE [*]

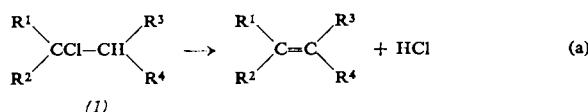
FARBWERKE HOECHST AG., VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING, FRANKFURT/MAIN

*Veröffentlicht anlässlich des 100-jährigen Bestehens der Farbwerke Hoechst AG.
am 11. Januar 1963*

Chlorkohlenwasserstoffe spalten bei höherer Temperatur unter Bildung von Doppelbindungen Chlorwasserstoff ab. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion hängt von der Struktur des Chlorkohlenwasserstoffs ab. Es wurde untersucht, wie die Geschwindigkeit der homogenen Chlorwasserstoffabspaltung in der Gasphase durch die Länge der Kohlenstoffkette, durch ein zweites Chloratom im Molekül und durch eine Doppelbindung beeinflußt wird. Die Reaktionen sind erster Ordnung; die Zerfallsgeschwindigkeit steigt mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette in geringem Maße an. Bei einem zweiten Chloratom im Molekül nimmt die Geschwindigkeit in der Reihenfolge -CHCl-CHCl-<-CH₂-CHCl-<-CH₂-CCl₂- zu. Bei einer Doppelbindung in α- oder β-Stellung zum Chloratom wächst sie in der Reihenfolge α-Chlorolefin < Chlorkalan < β-Chlorolefin.

1. Einleitung

Chlorkohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel (1) spalten bei höherer Temperatur Chlorwasserstoff unter Bildung einer Doppelbindung ab:



Die Kinetik dieses Zerfalls ist bereits an einigen Beispielen untersucht worden [1–16], vor allem von Barton, Howlett et al. [2–11]. In fast allen Fällen folgte der Zerfall einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Der Zerfall einiger Chlorkohlenwasserstoffe ließ sich durch Inhibitoren (z. B. Propylen) hemmen [2, 5, 7]; zum Teil setzte die Reaktion erst nach einer Induktionszeit ein. Barton und Howlett schlossen daraus auf eine Kettenreaktion. In den meisten Fällen ließ sich der Zerfall der Chlorkohlenwasserstoffe nicht durch Inhibitoren beeinflussen. Hier nahm die Geschwindigkeitskonstante in den untersuchten Fällen mit sinkendem Druck ab, was die Annahme nahelegt, daß es sich um unimolekulare Reaktionen handelt. [8].

[*] Jetzt Elektrochemische Werke München A.G.

[1] D. Bearly, G. B. Kistiakowsky u. C. H. Stauffer, J. Amer. chem. Soc. 58, 43 (1936).

[2] D. H. R. Barton u. K. E. Howlett, J. chem. Soc. (London) 1949, 155, 165.

[3] D. H. R. Barton u. P. F. Onyon, Trans. Faraday Soc. 45, 725 (1949).

Wir haben die Zerfallsgeschwindigkeiten von Chlorkohlenwasserstoffen mit längerer Kohlenstoffkette gemessen. Das Ziel unserer Untersuchungen war, festzustellen, wie sich die folgenden Strukturmerkmale auf die Abspaltung von Chlorwasserstoff auswirken:

1. die Länge der Kohlenstoffkette,
2. die relative Lage mehrerer Chloratome,
3. eine Doppelbindung.

[4] D. H. R. Barton u. A. J. Head, Trans. Faraday Soc. 46, 114 (1950).

[5] D. H. R. Barton u. K. E. Howlett, J. chem. Soc. (London) 1951, 2033.

[6] D. H. R. Barton, A. J. Head u. R. J. Williams, J. chem. Soc. (London) 1951, 2039.

[7] K. E. Howlett, Trans. Farad. Soc. 48, 25, 35 (1952).

[8] K. E. Howlett, J. chem. Soc. (London) 1952, 4487.

[9] R. I. Williams, J. chem. Soc. (London) 1953, 113.

[10] K. E. Howlett, J. chem. Soc. (London) 1953, 945.

[11] A. M. Goodall u. K. E. Howlett, J. chem. Soc. (London) 1954, 2596.

[12] H. Heydtmann, Dissertation, Universität Frankfurt/M. 1960.

[13] H. Hartmann, H. Heydtmann u. G. Rinck, Z. physik. Chem. N.F. 28, 71, 85 (1961).

[14] H. Heydtmann u. G. Rinck, Z. physik. Chem. N.F. 30, 250 (1961).

[15] E. S. Swinbourne, J. chem. Soc. (London) 1960, 4668.

[16] A. MacColl u. R. H. Stone, J. chem. Soc. (London) 1961, 2756.

2. Versuchsanordnung

Die Messungen wurden mit einer statischen Apparatur ausgeführt. Ein zylindrisches Gefäß aus Quarzglas von etwa 125 cm³ Inhalt (Durchmesser 37 mm, Höhe 115 mm) in einem Salzbad (Gemisch KNO₃/NaNO₃) konstanter Temperatur war durch eine Kapillarleitung mit einem Quarzspiralmanometer nach Bodenstein verbunden. Eine weitere Leitung führte zu einer Vakuumapparatur. Die Leitungen und das Manometer wurden durch elektrische Öfen auf einer Temperatur oberhalb des Siedepunktes der zu untersuchenden Substanz gehalten. Der Ofen, der das Salzbad enthielt, konnte auf einem Tisch auf- und abwärts bewegt werden.

Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement (Pallaplat, Heraeus) gemessen, das sich in einem eingeschmolzenen Quarzfinger befand. Die Thermospannung wurde mit einem Kompensator gemessen und von einem Millivolt-Schreiber registriert. Die Temperatur wurde auf $\pm 0,5^\circ\text{C}$ konstant gehalten.

Die Versuchsanordnung wurde in zwei Varianten verwendet:
a) Eine bestimmte Menge flüssigen Chlorkohlenwasserstoffs wurde in das Reaktionsgefäß eingefüllt und durch wiederholtes Evakuieren unter Kühlung mit flüssiger Luft entgast. Darauf wurde das Reaktionsgefäß durch Abschmelzen unter Vakuum von der Vakuumapparatur getrennt und durch Anheben des beheizten Salzbades auf Reaktionstemperatur gebracht. Ein Einfluß von Hahnfett auf die Reaktion wurde so ausgeschlossen. Die Versuchsanordnung eignet sich gut für Substanzen mit niedrigem Dampfdruck, wie die Chlordodecane, die sich beim Einfüllen in Gasform vielleicht schon zersetzt hätten; sie hat allerdings den Nachteil, daß das Aufheizen der Substanz einige Minuten in Anspruch nimmt. Dadurch entsteht ein Fehler in der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit, der sich um so stärker bemerkbar macht, je schneller die Reaktion ist.

b) Der vorher entgaste Chlorkohlenwasserstoff wurde aus einer Falle durch einen Hahn in das evakuierte Reaktionsgefäß verdampft, das sich bereits auf Reaktionstemperatur befand. Nach Erreichen des gewünschten Druckes der Substanz im Reaktionsgefäß wurde der mit Siliconfett gefettete Hahn, der mit den Leitungen auf Siedetemperatur gehalten wurde, geschlossen. Diese Methode besitzt insofern eine Fehlerquelle, als Spuren von Hahnfett bei der Reaktion zu gegen sein können. Andererseits wird aber die Substanz schneller aufgeheizt, so daß Messungen höherer Reaktionsgeschwindigkeiten bei höheren Temperaturen möglich werden, wodurch unter Umständen ein heterogener Anteil der Reaktion, der eine geringere scheinbare Aktivierungsenergie hat, unterdrückt wird.

Zur Ausschaltung einer heterogenen Katalyse durch die Quarzwand wurde das Reaktionsgefäß nach gründlicher Reinigung mit Salpetersäure und Flußsäure mit 0,1 N Kaliumchlorid-Lösung ausgespült und durch kräftiges Ausheizen getrocknet. Das so mit Kaliumchlorid überzogene Reaktionsgefäß gestattet in den meisten Fällen gut reproduzierbare Messungen der Reaktionsgeschwindigkeiten. Daher wurde angenommen, daß in diesen Fällen eine homogene Reaktion vorlag. Ohne Kaliumchlorid-Überzug wurde z. B. beim 4-Chlordodecan bei 320 °C der zehnfache Wert der Reaktionsgeschwindigkeit gemessen. Bei den Versuchen im Reaktionsgefäß mit Hahn entstand im Verlauf mehrerer Messungen ein Überzug aus Pyrolyseprodukten, wie er z. B. von Barton und Howlett verwendet worden ist, zusätzlich zum Kaliumchlorid-Überzug, was aber ohne Einfluß auf die Ergebnisse blieb. Das Reaktionsgefäß ohne Hahn wurde vor jedem Versuch gereinigt und neu mit Kaliumchlorid behandelt, so daß sich kein Überzug aus Pyrolyseprodukten bilden konnte.

Während der Versuche wurde mit dem Bodensteinmanometer in regelmäßigen Zeitabständen der Druck abgelesen. Zum Schluß wurden im Reaktionsprodukt der Chlorwasserstoff (durch Titration mit 0,1 N NaOH) und zum Teil auch andere Spaltprodukte bestimmt.

Auf diesem Wege wurden die Zerfallsgeschwindigkeiten von insgesamt 16 Chlorkohlenwasserstoffen gemessen. Letztere sind in Tabelle 1 aufgeführt. Sie wurden vor der Pyrolyse

Tabelle 1. Verwendete Substanzen

	Kp [°C/Torr]	Chlorgehalt [Gew.-%] gef.	Chlorgehalt [Gew.-%] ber.
1-Chlordodecan	106 - 108/5	17,5	17,3
4-Chlordodecan	30/145	16,9	17,3
3-Chlor-3-methylundecan	92 - 93/1 - 1,2	17,0	17,3
1,10-Dichlordodecan	151/15,5	33,3	33,6
1,6-Dichlorhexan	101/25	45,3	45,7
6,7-Dichlordodecan	140/8	29,5	29,7
5,7-Dichlordodecan	142/8	28,8	29,7
2,5-Dichlorhexan	62/13	45,1	45,7
2,2-Dichlorheptan	68 - 71/25	41,8	42,0
2-Chlorhept-1-en	71/75	27,4	26,8
1,2-Dichlorhexan	50/22	45,9	45,7
3-Chlorpentan	96 - 97/750	32,6	33,6
1,4,7-Trichlorheptan	130 - 132/10	51,7	52,4
3-Chlor-3-methylheptan	83,5/50	23,7	23,9
4-Chlorhex-2-en [•]	36/25	27,3	29,9
4-Chlorhept-3-en [•]	55/40	--	--

[•] Gaschromatographisch 87 % rein.

[+] Gaschromatographisch 97 % rein.

durch Destillation über eine Drehbandkolonne oder eine Ringspaltsäule gereinigt. Eine Ausnahme bildete 4-Chlorhex-2-en, das sich beim Destillieren zersetzt und daher nach einer einfachen Destillation mit einem Reinheitsgrad von nur etwa 87 % verwendet wurde.

Tabelle 1 enthält ferner die Siedepunkte der Substanzen sowie ihren Chlorgehalt, der zur Kontrolle bestimmt wurde.

3. Ergebnisse

3.1 Druck-Zeitkurven

3.11 Monochlorkohlenwasserstoffe

Nach Literaturangaben über den Zerfall von Chlorkohlenwasserstoffen konnte angenommen werden, daß Reaktionen 1. Ordnung vorliegen. Für ein Monochlorkalikan würde man daher folgende Abhängigkeit des Druckes p von der Zeit t erwarten:

$$p = p_0 (2 - e^{-kt}) \quad (b)$$

(p_0 = Anfangsdruck, k = Geschwindigkeitskonstante)

Ein Verlauf der p-t-Kurve nach Gleichung (b) wurde bei folgenden Monochlorkohlenwasserstoffen gefunden: 4-Chlordodecan, 3-Chlor-3-methylundecan, 3-Chlorpentan, 3-Chlor-3-methylheptan, 4-Chlorhex-2-en. Die abgespaltene HCl-Menge entsprach – innerhalb einer Fehlergrenze von etwa $\pm 10\%$ – der Druckzunahme, so daß der Druckanstieg ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit ist. Für den Druckanstieg folgt aus Gleichung (b)

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} \sim \frac{dp}{dt} = kp_0 e^{-kt} - k(2p_0 - p) \quad (c)$$

Die Diagramme $\log(\Delta p/\Delta t)$ gegen t (für konstantes Δt) oder $\Delta p/\Delta t$ gegen p liefern Geraden, aus deren Steigung k berechnet werden konnte. Zur Kontrolle wurde k auch nach

$$k = \frac{1}{p_0} \left(\frac{dp}{dt} \right)_{t=0} \quad (d)$$

bestimmt. Da p_0 meist nicht sehr genau ermittelt werden kann, liefert Gl. (d) ungenauere Werte.

Der Zerfall von 1-Chlordodecan, 2-Chlorhepten-1 und 4-Chlorhept-3-en folgt nicht der einfachen Formel (b). Der Druck steigt vielmehr stärker an und bleibt nicht beim doppelten Anfangsdruck stehen (Abb. 1). Die p-t-Kurve durchläuft einen Wendepunkt, d. h. dp/dt geht

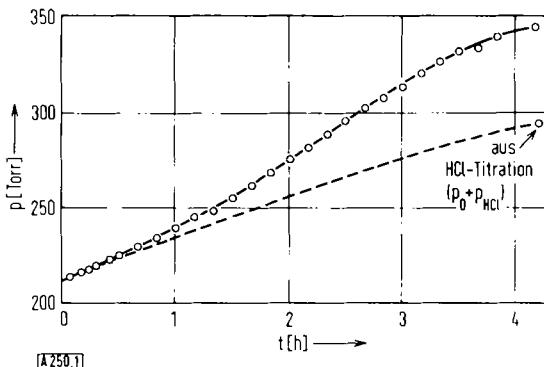


Abb. 1. Beispiel einer Druck-Zeit-Kurve: 4-Chlorhept-3-en (401°C). Die gestrichelte Kurve wäre bei HCl-Abspaltung nach der 1. Ordnung zu erwarten

durch ein Maximum, und die Druckzunahme ist größer als der Partialdruck des gebildeten Chlorwasserstoffs, der am Ende des Versuchs bestimmt wurde. Die Erklärung dafür ist einfach: Die HCl-Abspaltung wird bei den relativ hohen Temperaturen ($>380^\circ\text{C}$) von Crackreaktionen begleitet. So wird die Kohlenstoffkette beim 1-Chlordodecan für jedes abgespaltene Molekül HCl im Mittel etwa einmal gespalten. Die infrarotspektrometrische Analyse ergab als Spaltprodukte Methan, Äthylen und Propylen in insgesamt etwa der gleichen molaren Menge wie Chlorwasserstoff.

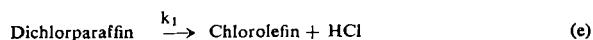
Nimmt man an, daß die HCl-Abspaltung die Primärreaktion ist, und daß die Crackung der Kohlenstoffkette als Folgereaktion eintritt, so läßt sich trotz des komplizierten Verlaufs der p-t-Kurve die Geschwindigkeitskonstante der HCl-Abspaltung ermitteln, nämlich aus dem Druckanstieg zu Beginn der Reaktion nach Gl. (d). Daß Grund zu dieser Annahme besteht, geht einerseits aus der Kurve in Abb. 1 hervor, die charakteristisch für eine Reaktion mit schneller Weiterreaktion des Primärproduktes ist. Zum andern liegt der bei Versuchsende bestimmte Wert $p_0 + p_{\text{HCl}}$ (p_{HCl} = Partialdruck von HCl) auf einer p-t-Kurve 1. Ordnung, die zu Beginn der Reaktion ungefähr den gemessenen Druckanstieg hat (gestrichelte Kurve in Abb. 1).

Die für die genannten Chlorkohlenwasserstoffe ermittelten Geschwindigkeitskonstanten änderten sich nicht, wenn der Anfangsdruck um den Faktor 2 bis 3 geändert wurde.

3.12 Dichlorparaffine

Chlorkohlenwasserstoffe, die zwei oder mehr Chloratome enthalten, ergeben einfache p-t-Kurven, wenn die Chloratome unabhängig voneinander nach der 1. Ordnung abgespalten werden. Beeinflußt jedoch die Abspal-

tung des ersten Chloratoms die des zweiten, so wird die Druck-Zeit-Beziehung komplizierter. Für die Reaktionsfolge 1. Ordnung



ist als Druck-Zeit-Abhängigkeit zu erwarten:

$$\frac{p}{p_0} = 3 - \frac{k_1 - 2k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} \quad (\text{g})$$

Drei Spezialfälle von Gleichung (g) sind besonders wichtig: $k_1 \gg k_2$, $k_1 = 2k_2$ und $k_1 \ll k_2$.

a) $k_1 \gg k_2$

$$\frac{p}{p_0} = 3 - e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \quad (\text{g}_1)$$

Die Abspaltung des ersten HCl-Moleküls verläuft ungefähr nach Gl. (b), so daß k_1 leicht bestimmt werden kann. Aus dem Druckverlauf während langer Versuchzeiten kann man auch k_2 ermitteln.

Der Zerfall des 2,2-Dichlorheptans verlief nach Gl. (g₁). Die durch die Abspaltung des ersten Moleküls HCl entstandene Doppelbindung hemmt die Abspaltung des zweiten HCl-Moleküls beträchtlich. Aus 6 bis 28 Std. dauernden Versuchen ergab sich z. B. bei 340°C $k_2 \approx 0,01 k_1$. Unabhängig davon wurde der Zerfall von 2-Chlorhept-1-en untersucht, das neben 2-Chlorhept-2-en aus 2,2-Dichlorheptan in erster Stufe entsteht. Bei 350°C ist $k_2 \approx 0,005 k_1$ [*]. Diese relativ gute Übereinstimmung bestätigt die Reaktionsfolge (e), (f).

b) $k_1 = 2k_2$

$$\frac{p}{p_0} = 3 - 2e^{-k_1 t} \quad (\text{g}_2)$$

Dieser Fall liegt vor, wenn zwei Moleküle HCl unabhängig voneinander abgespalten werden. So reagieren 2,5-Dichlorhexan, 1,6-Dichlorhexan und 1,10-Dichlordodecan. Bei den beiden letztgenannten Verbindungen gilt Gl. (g₂) nur zu Beginn der Reaktion, da wie beim 1-Chlordodecan Crackreaktionen eine Rolle spielen.

c) $k_1 \ll k_2$

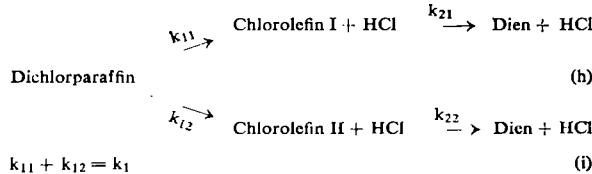
$$\frac{p}{p_0} = 3 - 2e^{-k_2 t} \quad (\text{g}_3)$$

Diese Gleichung ist formal identisch mit (g₂). Daher läßt sich aus Druck-Zeit-Messungen allein nicht entscheiden, ob Fall (g₂) oder (g₃) vorliegt. Der Fall (g₃) kann eintreten, wenn durch die Abspaltung des ersten HCl eine Doppelbindung in β -Stellung zum zweiten Cl entsteht, so daß dieses (vgl. Abschnitt 4.13) beschleunigt abgespalten wird.

Im folgenden werden drei Dichlorparaffine besprochen, bei denen die Möglichkeiten (g₁), (g₂) und (g₃) gemischt auftreten. Da das Reaktionsschema (e), (f) zur Be-

[*] Dabei handelt es sich wahrscheinlich um die Geschwindigkeit einer heterogenen Zersetzung von 2-Chlorhept-1-en an der Wand; die der homogenen Zersetzung ist wesentlich kleiner (vgl. Abb. 2).

schreibung des Zerfalls dieser Verbindungen nicht ausreicht, wird von folgendem Schema ausgegangen:



6,7-Dichlordodecan

In erster Stufe entstehen 7-Chlordodec-5-en (Geschwindigkeitskonstante k_{11}) und 7-Chlordodec-6-en (k_{12}). Da eine Doppelbindung in β -Stellung die Abspaltung des zweiten Cl⁻ beschleunigt, in α -Stellung dagegen hemmt, ist $k_{21} \gg k_1$ und $k_{22} \ll k_1$. Nach langen Versuchzeiten waren nur 90 % des abspaltbaren HCl freigesetzt worden. Daraus wird gefolgert $k_{11} = 0,8 k_1$ und $k_{12} = 0,2 k_1$. Setzt man näherungsweise $k_{21} = \infty$ und $k_{22} = 0$, so erhält man als Druck-Zeit-Abhängigkeit

$$p = p_0 (3-1,8e^{-k_1 t}) \quad (k)$$

$$k_1 = \frac{1}{1.8} \cdot \frac{1}{p_0} \left(\frac{dp}{dt} \right)_{t=0} \quad (1)$$

5,7-Dichlorododecan

In erster Stufe entstehen β -Chlorolefin (7-Chlordodec-5-en, 8-Chlordodec-6-en, Geschwindigkeitskonstante k_{11}) und γ -Chlorolefin (7-Chlordodec-4-en, 8-Chlordodec-5-en, k_{12}). Das β -Chlorolefin spaltet beschleunigt HCl ab, das γ -Chlorolefin dagegen nicht, daher $k_{21} \gg k_1$ und $k_{22} \approx 0,5 k_1$. Mit der Annahme $k_{11} = k_{12} = 0,5 k_1$ erhält man als Druck-Zeit-Abhängigkeit

$$p = p_0 (3 - e^{-k_1 t} - e^{-k_{22} t}) - p_0 (3 - e^{-k_1 t} - e^{-0.5 k_1 t})$$

$$p \approx p_0 (3 - 2e^{-0.75k_1 t}) \quad (m)$$

$$k_1 = \frac{1}{1,5} \cdot \frac{1}{p_0} \left(\frac{dp}{dt} \right)_{t=0} \quad (n)$$

1.2-Dichlorhexan

In erster Stufe wird das sekundäre Chlor abgespalten unter Bildung von 1-Chlorhex-2-en (k_{11}) und 1-Chlorhex-1-en (k_{12}). 1-Chlorhex-2-en spaltet schneller als ein primäres Chlorparaffin HCl ab [12]. 1-Chlorhex-1-en dürfte dagegen nur sehr langsam reagieren, d. h. $k_{22} \approx 0$. Nach längerer Versuchsdauer waren etwa 80 % des abspaltbaren HCl eliminiert. Daraus wird geschlossen: $k_{11} = 0,6 k_1$ und $k_{12} = 0,4 k_1$.
Nach

$$k_1 = \frac{1}{p_0} \left(\frac{dp}{dt} \right)_{t=0} \quad (o)$$

lässt sich k_1 bestimmen. Diese Gleichung folgt aus (g) und gilt allgemein, außer wenn $k_{22} \gg k_1$ bzw. im Reaktionsschema (h) k_{21} oder $k_{22} \gg k_1$. Daher konnte Gl. (o) nicht auf 6.7- und 5.7-Dichlordodecan angewendet werden.

3.2 Geschwindigkeitskonstanten

Mit der beschriebenen Versuchsanordnung wurden für die 16 in Tabelle 1 aufgeführten Chlorkohlenwasserstoffe die Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen 230 °C und 440 °C gemessen. Die Auswertung entsprechend Abschnitt 3.1 ergab Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung, deren Temperaturabhängigkeit sich durch die Beziehung

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (p)$$

darstellen ließ (Abb. 2).

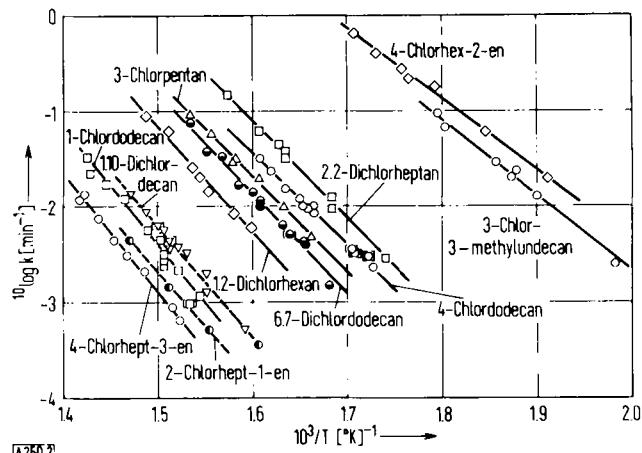


Abb. 2. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k von der Temperatur für 11 Chlorkohlenwasserstoffe.
 Punkte in eckigen Klammern: mit Zusatz von 5–7% Propylen
 Punkte in runden Klammern: mit Zusatz von 5–7% NO

Die Größen A („Frequenzfaktor“) und E (scheinbare Aktivierungsenergie) sowie der Temperaturbereich, in dem die Messungen ausgeführt wurden, sind in Tabelle 2

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung für die homogene Abspaltung von HCl aus 16 Chlorkohlenwasserstoffen

Verbindung	Temperaturbereich [°C]	$10 \log A$ [sec $^{-1}$]	E [kcal/Mol]	Temp. für $t_{1/2} = 1$ Std. [°C]
1-Chlordodecan	375–430	14,1	55,7	410
3-Chlorpentan	329–380	12,29	45	342
4-Chlordodecan	306–350	11,95	43,4	333
3-Chlor-3-methyl-heptan	249–291	12,38	38	243
3-Chlor-3-methyl-undecan	232–285	11,3	36	250
1,6-Dichlorhexan	360–417	14,5 [*]	58 [*]	423
1,10-Dichlordecan	355–413	13,35 [*]	53 [*]	406
1,2-Dichlorhexan	353–400	13,42	50	365
2,5-Dichlorhexan	320–375	12,63 [*]	46,2 [*]	345
2,2-Dichlorheptan	301–363	12,8	45	323
5,7-Dichlordodecan	315–372	14,25	49,5	330
6,7-Dichlordodecan	321–379	13,6	49,3	356
1,4,7-Trichlorheptan	340–382	12,3	45	342
4-Chlorhex-2-en	250–313	10,75	34	240
2-Chlorhept-1-en	370–408	(13,55) [**]	(55) [**]	(425)
4-Chlorhept-3-en	384–434	14,0	57	430

[*] Da beide Chloratome unabhängig voneinander abgespalten werden, ist hier die Geschwindigkeitskonstante für ein einzelnes Cl ($0,5 k_1$, vgl. Abschnitt 3.12) angegeben. Für die anderen Dichloralkane ist die Geschwindigkeitskonstante für die Abspaltung des ersten Moleküls HCl (k_1) angegeben.

[**] Infolge heterogener Einflüsse ist die Bestimmung von E unsicher.

angegeben. Bei Verbindungen mit mehreren Chloratomen im Molekül beziehen sich die Angaben auf die Abspaltung des ersten Chloratoms; werden zwei Chloratome unabhängig voneinander abgespalten, so betreffen sie die Abspaltung eines der beiden Chloratome. Die Meßergebnisse bei der Bestimmung von k waren auf etwa $\pm 10\%$ reproduzierbar. Für die scheinbaren Aktivierungsenergien dürfte die Fehlergrenze etwa ± 3 kcal/Mol betragen.

Abb. 2 enthält einige eingeklammerte Meßpunkte, die in Gegenwart von Zusätzen (NO, Propylen) bestimmt wurden. Im allgemeinen hatten Zusätze keinen oder nur einen geringen

Einfluß auf die Abspaltungsgeschwindigkeit. Lediglich beim 1-Chlordodecan wurde k durch NO-Zusatz um etwa $1/3$ erniedrigt.

Bei den tertären Alkylchloriden, 3-Chlor-3-methylheptan und 3-Chlor-3-methylundecan, streuen die Messungen, wahrscheinlich infolge von Wandeffekten, relativ stark. Die letztgenannte Verbindung erlaubte erst bei Zusatz von Propylen einigermaßen reproduzierbare Messungen.

4. Diskussion

4.1 Geschwindigkeit der HCl-Abspaltung

4.11 Abhängigkeit von der Länge der Kohlenstoffkette

Tabelle 3 zeigt, daß k mit wachsender Kettenlänge zunimmt. Diese Zunahme ist bei den niedrigen Gliedern der homologen Reihen wesentlich stärker als bei den höheren: Vom 1-Chloräthan zum 1-Chlorpropan steigt k auf das fünffache, vom 1-Chlorpropan zum 1-Chlor-

Tabelle 3. Geschwindigkeitskonstanten der HCl-Abspaltung für Monochloralkane mit verschiedener Länge der Kohlenstoffkette

	Verbindung	$10^4 k$ [sec $^{-1}$]	Temperatur [°C]	E [kcal/ Mol]	Lit.
primäre Chloralkane	1-Chloräthan	0,26	420	60,8	[2]
	1-Chlorpropan	1,3		55	[6]
	1-Chlorbutan	1,7		57,9	[13]
	1-Chlordodecan	3,3		55,7	
sekundäre Chloralkane	2-Chlorpropan	0,48	350	50,5	[4]
	2-Chlorbutan	1,7		50,6	[14]
	3-Chlorpentan	3,2		45	
	4-Chlordodecan	5,2		43,4	
tertiäre Chloralkane	2-Chlor-2-methylpropan	0,55	270	41,4 (46)	[1, 3]
	2-Chlor-2-methylbutan	1,3		46	[1]
	3-Chlor-3-methylheptan	11		38	
	3-Chlor-3-methylundecan	6,5		36	

dodecan nur auf das 2,5-fache. Ähnliches gilt für die sekundären und tertiären Chlorparaffine. Bei den letzten muß man berücksichtigen, daß die Werte für 3-Chlor-3-methylheptan und 3-Chlor-3-methylundecan vielleicht wegen heterogener Effekte zu hoch ausgefallen sind.

Tabelle 3 zeigt auch, daß die Zerfallsgeschwindigkeit der Monochloralkane in erster Näherung nur davon abhängt, ob das Chloratom und das mitabzuspaltende H-Atom an ein primäres, sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom gebunden sind. Wie diese Abhängigkeit be-

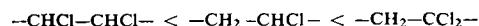
Tabelle 4. Relative Geschwindigkeitskonstanten der HCl-Abspaltung aus Chloralkanen bei 350 °C. Schematische Übersicht

C—Cl C—H	primär	sekundär	tertiär
primär	1	250	39 000
sekundär 1-mal	5,2	930	92 000
2-mal		1700	240 000

schaffen ist, kann aus Tabelle 4 entnommen werden, in der auf 350 °C umgerechnete Geschwindigkeitskonstanten zusammengestellt sind. Eine ähnliche Tabelle haben *Maccol* und *Thomas* [17] für Bromkohlenwasserstoffe veröffentlicht.

4.12 Einfluß eines zweiten Chloratoms

Aus Arbeiten von *Barton* und *Howlett* [4, 10] geht hervor, daß die HCl-Abspaltung durch ein zweites Chloratom am gleichen Kohlenstoffatom beschleunigt, durch ein Cl-Atom am benachbarten C-Atom dagegen gehemmt wird, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt zu in der Reihenfolge



Dies gilt auch für Chlorparaffine von größerer Kettenlänge, allerdings in abgeschwächter Form. Die quantitativen Verhältnisse zeigt Tabelle 5. Bei Verbindungen

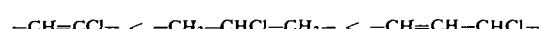
Tabelle 5. Geschwindigkeitskonstanten für die Abspaltung eines sekundären Chloratoms (als HCl) unter dem Einfluß eines benachbarten Chloratoms bei 350 °C. (Werte für Chlorpropane nach *Barton*)

	$10^4 k$ [sec $^{-1}$]
1,2-Dichlorpropan (2-Chlorpropan)	0,035
2,2-Dichlorpropan	0,48
	1,6
6,7-Dichlordodecan	1,0
5,7-Dichlordodecan (4-Chlordodecan)	3,9
	5,2
1,2-Dichlorhexan	0,74
2,5-Dichlorhexan	2,6
1,4,7-Trichlorheptan (3-Chlorpentan)	3,0
2,2-Dichlorheptan	3,0
	5,1

von größerer Kettenlänge wird die Geschwindigkeitskonstante für die Abspaltung eines Cl-Atoms bei 1,1-Stellung der beiden Cl-Atome um etwa den Faktor 2 erhöht, bei 1,2-Stellung um den Faktor 4 bis 5 erniedrigt. Chloratome in 1,3 oder 1,4-Stellung beeinflussen sich innerhalb der Fehlergrenze nicht.

4.13 Einfluß einer Doppelbindung

Eine Doppelbindung in α - oder β -Stellung zum Chlor hat einen sehr starken Einfluß auf die HCl-Abspaltung: Im ersten Fall ist die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich niedriger, im zweiten Fall wesentlich höher als beim entsprechenden Chloralkan, d. h. die Geschwindigkeitskonstanten nehmen zu in der Reihenfolge

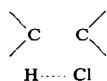


Die Geschwindigkeitskonstanten für die HCl-Abspaltung aus 4-Chlorhept-3-en, 3-Chlorpentan und 4-Chlorhex-2-en verhalten sich, umgerechnet auf 350 °C, wie 0,0032:1:210.

[17] A. Maccoll u. P. J. Thomas, Nature (London) 176, 392 (1955).

4.2 Bemerkungen zum Reaktionsmechanismus

Für die unimolekulare HCl-Abspaltung wird ein ebener viergliedriger Übergangszustand diskutiert. Da die Dissoziationsenergie der C–Cl-Bindung kleiner ist als die der



C–H-Bindung, kann man sich den Abspaltungsprozeß im einzelnen so vorstellen, daß zunächst die C–Cl-Bindung gelockert wird und sich erst als Folge dieses Vorgangs die C–H-Bindung lockert. Diese Annahme würde den Befund erklären, daß die Abspaltungs geschwindigkeit hauptsächlich von der Lage des Cl-Atoms im Molekül und nur in geringem Maße von der des mitabgespaltenen H-Atoms abhängt.

Für die HCl-Abspaltung durch Kettenreaktion wird als Startreaktion die Dissoziation der C–Cl-Bindung angenommen [2]



Zur Diskussion der beiden Reaktionsmechanismen ist die Kenntnis der C–Cl-Dissoziationsenergien wesentlich.

C–Cl-Dissoziationsenergien sind nicht sehr genau bekannt. Für einige Verbindungen können sie aus C–H-Dissoziationsenergien, die aus den Erscheinungspotentialen von Alkyl-Ionen im Massenspektrometer bestimmt wurden [18], mit Hilfe der Reaktionsenergien

Tabelle 6. Dissoziationsenergien $D(R-\text{H})$ und $D(R-\text{Cl})$ von C–H- und C–Cl-Bindungen

Alkylrest R	$D(R-\text{H})$ [kcal/Mol]	Lit.	$D(R-\text{Cl})$ [kcal/Mol]	Lit.
C_2H_5	96,8	[18]	80	[18–20]
n– C_3H_7	99,2	[18]	86	[18–20]
iso– C_3H_7	94,3	[18]	81	[18–20]
n– C_4H_9	101,0	[18]	87	[18–20]
tert.– C_4H_9	89,5	[18]	78	[18–20]
$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$	104	[21]	86	[21]
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2$	77	[21]	59	[22]

[18] D. P. Stevenson, Trans. Faraday Soc. 49, 867 (1953).

[19] K. E. Howlett, J. chem. Soc. (London) 1955, 1784.

[20] National Bureau of Standards, Circular 500: Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties; Februar 1952.

[21] M. Szwarc, Chem. Reviews 47, 75 (1950).

[22] D. E. Schilow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 98, 601 (1954).

der HCl-Abspaltung [19] und weiterer thermodynamischer Daten [20] berechnet werden. Tabelle 6 enthält die Dissoziationsenergien der Bindungen R–H und R–Cl. Ein Vergleich der C–Cl-Dissoziationsenergien $D(R-\text{Cl})$ mit den Aktivierungsenergien E der HCl-Abspaltung (Tabellen 2 und 3) zeigt, daß zwischen beiden eine Korrelation besteht. Wie E nimmt $D(R-\text{Cl})$ in der Reihenfolge primär > sekundär > tertiär und in der Reihenfolge α -Chlorolefin > Chlorparaffin > β -Chlorolefin ab.

Der besonders starke Einfluß einer Doppelbindung in β -Stellung auf $D(R-\text{Cl})$ ist als „Allyl-Aktivierung“ bekannt und kann auf die „Resonanz-Stabilisierung“ des Allylradi kals und analoger Radikale zurückgeführt werden. Das Allylchlorid selbst nimmt in der Reihe der β -Chlorolefine eine Sonderstellung ein: Die HCl-Abspaltung verläuft langsam als beim entsprechenden Chloralkan [11]. Als Grund hierfür ist die Entstehung von energetisch sehr ungünstigen, kumulierten Doppelbindungen bei der HCl-Abspaltung anzusehen. Die Abspaltung eines Chloratoms aus Allylchlorid geht dagegen relativ schnell [22]; ihre Geschwindigkeit kommt der der HCl-Abspaltung aus einem primären Chlor alkan nahe. Das nächsthöhere primäre β -Chlorolefin, 1-Chlorbut-2-en, spaltet nach Heydtmann [12] wesentlich schneller HCl ab als 1-Chlorbutan, und zwar nach einem Kettenmechanismus, was sehr einleuchtend ist, denn eine Startreaktion (q) ist durch die Allyl-Aktivierung stark begünstigt.

Eine Kettenreaktion mit der Startreaktion (9) kann nur dann mit der unimolekularen HCl-Abspaltung konkurrieren, wenn $D(R-\text{Cl})$ nicht sehr viel größer ist als die Aktivierungsenergie der unimolekularen Reaktion. Für gewöhnliche primäre Chloralkane beträgt die Differenz $D(R-\text{Cl}) - E$ etwa 25–30 kcal/Mol. Eine Differenz von 25 kcal/Mol in den Aktivierungsenergien ergibt bei 400 °C (bei gleichen Frequenzfaktoren) ein Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von der Größenordnung 10⁸, die auch durch sehr große Kettenlängen nicht erreicht wird. Für sekundäre Chloralkane ist dieses Verhältnis noch größer. Auf diese Weise kann man leicht verstehen, warum bei sekundären Chlor kohlenwasserstoffen noch nie und bei primären nur in besonderen Fällen, wenn $D(R-\text{Cl})$ durch benachbarte Chloratome oder eine Doppelbindung erniedrigt ist, Kettenreaktionen beobachtet worden sind.

Wir danken Herrn Prof. Dr. L. Küchler für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Diskussionen. Herrn Dr. G. Schrott danken wir für die Darstellung einiger Chlorkohlenwasserstoffe.

Ein eingegangen am 4. Juli 1962

[A 250]