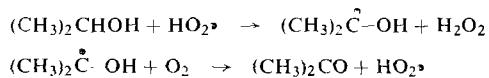


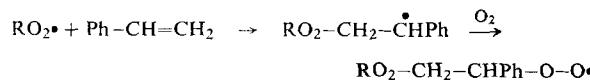
Äther geben Hydroperoxyde, die im Fall von Alkyl-benzyl-äthern unter dem katalytischen Einfluß von Fe^{2+} zu Estern zersetzt werden können.

Bei Alkoholen wird das C-Atom angegriffen, das die Hydroxygruppe trägt. Die Aautoxidation von Isopropanol zu Aceton und Wasserstoffperoxyd hat technische Bedeutung.

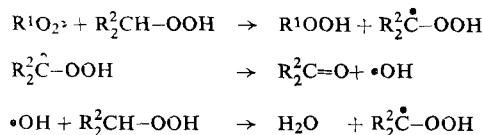


Bei der Aautoxydation von Olefinen werden viele Produkte erhalten. Dies ist u. a. durch die Mesomerie der entstehenden Allylradikale bedingt. Gute Ausbeuten an Hydroperoxyden geben 1,4-Diolefine. Auch Epoxyde werden bei substituierten Olefinen oft als Hauptprodukt erhalten.

Unter bestimmten Bedingungen (z. B. niedriger O₂-Druck) können leicht polymerisierbare Olefine, z. B. Styrol, mit Sauerstoff copolymerisieren:



Bei der Paraffin-Oxydation sind wegen der Abwesenheit aktivierender Gruppen höhere Temperaturen erforderlich. H-Atome an tert. C-Atomen werden vor solchen an sekundären und primären angegriffen. Es entstehen wieder Hydroperoxyde als erste Zwischenprodukte; Hauptprodukte sind Ketone.



Säuren entstehen in um so größerer Menge, je weiter die Umsetzung fortgeschritten ist, nach einem für die Oxydation von Ketonen charakteristischen Schema. Die Oxydation von Butan zu Essigsäure ist ein wichtiges technisches Verfahren. Höhere Paraffine können auch Dihydroperoxyde, Ketohydroperoxyde und Diketone bilden. In Gegenwart von Borsäure und einer beschränkten Menge Sauerstoff wird das Hydroperoxyd als Perborat abgefangen und führt zur Bildung von Alkoholen.

Paraffin-Sauerstoff-Reaktionen bei 500 bis 650 °C

R. J. Sampson, Billingham (England)

Bei der Umsetzung von Äthan mit Sauerstoff in einem kleinen Reaktor bei 600 bis 630 °C und niedrigem Umsatz entstehen Äthylen (90 % des C-Umsatzes), H₂O, H₂O₂, H₂, CH₂O, CH₄, CO, Acetaldehyd, Äthylenoxyd und weitere Produkte in geringer Menge. Zur Deutung der Ergebnisse wird ein Radikalkettenmechanismus angenommen, der einen quasi-stationären Zustand einschließt [2]. Die Hauptreaktion ist die Abspaltung eines H-Atoms vom Äthan durch ein OH-Radikal, welches aus H₂O₂ entstanden ist. Durch den Sauerstoff wird ein weiteres H-Atom von dem Äthylradikal unter Bildung von Äthylen abgespalten.

Die übrigen Produkte entstehen durch Abbruchreaktionen nach einer Kettenverzweigung, welche die Bildung der Radikale $\text{H}\cdot$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot$, $\text{CH}_3\cdot$, $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ usw. einschließt. Äthylenoxyd entsteht aus Äthylen.

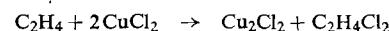
[2] R. J. Sampson, J. chem. Soc. (London) 1963, 5095.

Ähnlich wurden Propan, n- und i-Butan sowie n- und i-Pentan bei Umsätzen bis zu 30 % untersucht. Hauptprodukte waren Olefine und Methan. Pro 100 Mol Paraffin werden etwa 10 Mol oxydierte Produkte wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Methanol, kleinere Mengen Äthan, Aceton, Acrolein, Äthylenoxyd, Propylenoxyd, Propionaldehyd und Spuren weiterer Produkte gebildet. Die Reaktionsfähigkeit nimmt mit steigender C-Zahl zu, hängt aber außerdem stark von der Struktur ab. Propan liefert bei niedrigen Umsätzen hauptsächlich Propylen. Mit steigendem Propanumsatz wird weniger Propylen, aber mehr Äthylen und Methan gebildet. n-Butan und n-Pentan geben in gleicher Weise steigende Ausbeuten an Äthylen, Propylen und Methan und fallende Ausbeuten an Butylen bzw. Pentylen. Bei den Iso-Verbindungen verschiebt sich die Produktzusammensetzung beträchtlich. Die um ein C-Atom kürzeren Olefine entstehen als Hauptprodukte vor den Olefinen gleicher C-Zahl, Methan, Äthylen, Wasserstoff usw.

Oxychlorierung

R. B. Richards, Runcorn, Cheshire (England)

Als Oxychlorierung bezeichnet man Reaktionen von Kohlenwasserstoffen mit Chlorwasserstoff und Sauerstoff, welche zu chlorhaltigen Additions- oder Substitutionsprodukten führen. Sie wird heute hauptsächlich zur Herstellung von Dichloräthan aus Äthylen verwendet, welches durch pyrolytische Dehydrohalogenierung Vinylchlorid liefert. Als Katalysator dient ein modifizierter Deacon-Katalysator, der im wesentlichen aus Kupfer(II)-chlorid, aufgetragen auf Bimsstein, besteht. Die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion ist:



Durch Sauerstoff in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 250 bis 300 °C wird das Kupfer(I)-chlorid in die zweiwertige Stufe übergeführt. Freies Chlor konnte nicht beobachtet werden, weshalb ein Deacon-Mechanismus, für welchen 400 bis 450 °C erforderlich sind, bei Äthylen ausgeschlossen wird. Ein solcher dürfte jedoch bei der Oxychlorierung von Paraffinen wie Äthan, welche höhere Temperaturen erfordern, vorliegen.

Oxydation organischer Verbindungen mit Schwefeldioxyd unter Druck

A. J. Shipman, Runcorn, Cheshire (England)

Alkylsubstituierte aromatische Verbindungen werden mit überschüssigem Schwefeldioxyd bei 250 bis 400 °C und mindestens 300 atm zu 80 bis 90 % zu aromatischen Carbonsäuren oxydiert. Toluol gibt z. B. Benzoesäure, Xylool liefert Phthalsäuren und Pseudocumol geht in Trimellitsäure über. Schwefeldioxyd wird dabei zu Schwefel reduziert. Mit geringeren Mengen SO₂ können Aldehyde erhalten werden.

Die Reaktionswärme für die Oxydation einer Methylgruppe beträgt etwa 50 kcal/Mol, die Aktivierungsenergie etwa 42 kcal/Mol. Die Reaktion wird durch Brom- und Jodverbindungen beschleunigt, durch Kupfer und Silber vollständig inhibiert. Lösungsmittel üben keinen Einfluß aus. Es wird ein Radikalkettenmechanismus, ähnlich dem bei der Kohlenwasserstoff-Oxydation mit Sauerstoff, angenommen.

Unsubstituierte aromatische, auch mehrkernige Kohlenwasserstoffe sowie Pyridin und Picolin, setzen sich unter den üblichen Bedingungen nicht mit SO_2 um. Benzol reagiert erst über 450°C zu Biphenyl, Diphenylsulfid usw. Alicyclische Verbindungen werden zu aromatischen Verbindungen dehydriert. Nichtoxydierende Reaktionen finden mit anderen Verbindungen statt. Olefine copolymerisieren mit einem Radikalbildner unter Bildung von Polysulfonen und cyclischen Sulfonen. Olefinoxyde geben cyclische Sulfite, und aliphatische Alkohole bilden Äther.