

$\bar{k}_{Ac} = 0.15$ (1 mol⁻¹s⁻¹) und $\bar{k}_{Ac} = 0.35$ (1 mol⁻¹s⁻¹)

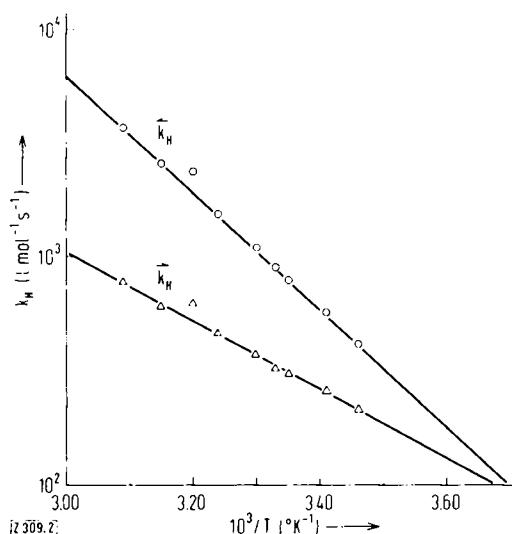


Abb. 2. Arrhenius-Auftragung der Ergebnisse kinetischer Untersuchungen der Reaktion (1a) \rightleftharpoons (2a) bei pH = 4.22.

Weiter wurden aus kinetischen Messungen bei pH = 4.22 in Abhängigkeit von der Temperatur die Aktivierungsenergien für Hydratation und Dehydratation gewonnen. Man erhält aus der Arrhenius-Auftragung (Abb. 2) von $\log \bar{k}_H$ bzw. $\log \bar{k}_H$ gegen $1/T$ die folgenden Werte für die Aktivierungsenergien \bar{E}_A bzw. \bar{E}_A :

$$\bar{E}_A = 6.9 \text{ kcal/mol und } \bar{E}_A = 11.7 \text{ kcal/mol.}$$

Eingegangen am 22. Oktober 1970 [Z 309]

Tellurtetrachlorid-Olefin-Additionsverbindungen

Von H. J. Arpe und Herbert Kuckertz^[1]

Tellurchloride sind die wirksamen Komponenten in Katalysatorenystemen zur Oxychlorierung und Chlorierung von Olefinen^[1-3]. Dabei ist die besonders glatt verlaufende Allylchloridbildung aus Propen die bemerkenswerteste Reaktion. Sie ist als direkte Substitution zu deuten, da 2-Chlorpropan und 1,2-Dichlorpropan als Zwischenstufen ausgeschlossen werden konnten^[1].

Als Primärschritt läßt sich die Addition von TeCl_4 an Propen zu einem Analogon der Verbindung (1) vermuten, die aus TeCl_4 und Äthylen entsteht.

Wir prüften, ob ähnliche Additionsverbindungen von Propen und von Butadien existieren und ob ihr thermisches Verhalten die Ergebnisse der Oxychlorierung dieser Olefine in der Gasphase an tellurhaltigen Katalysatoren widerspiegelt.

Beim Einleiten von Propen oder Butadien in 30-proz. Suspensionen von TeCl_4 in CCl_4 bei 20–60°C scheidet sich unter gleichzeitiger Auflösung des TeCl_4 ein gelbes Öl ab. Abkuhlen auf 0°C vervollständigt die Fällung. Aus den Rohprodukten lassen sich durch Umkristallisieren aus CCl_4 in 20- bis 30-proz. Ausbeute die Verbindungen (3) bzw. (4) rein isolieren (Tabelle). Die Umsetzung mit Äthylen verläuft wesentlich träge, so daß die kristallinen Verbindungen (1) und (2) durch CCl_4 -Extraktion von nicht umgesetztem TeCl_4 abgetrennt werden müssen.

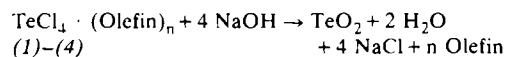
Tabelle. Tellurtetrachlorid-Olefin-Additionsverbindungen.

| Nr. | Addukt | Fp (°C) (Zers., unkor.) |
|---------|--|-------------------------------------|
| (1) [4] | $\text{Cl}_2\text{Te}(\text{CH}_2\text{-CHCl})_2$ | 111 |
| (2) | $\text{Cl}_2\text{TeCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ | 116 |
| (3) [5] | $\text{Cl}_2\text{Te}(\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl})_2$ | 100 |
| (4) | $\text{Cl}_2\text{Te}(\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{Cl})_2$ | 83 |

Die C, H, Cl, Te-Elementaranalysen sowie die ¹H-NMR- und IR-Spektren stützen die Konstitution der Verbindungen (1)–(4). Die Röntgenstrukturanalyse von (2) liegt vor^[6], für (3) aber noch nicht, so daß zwischen den Alternativen $\text{Cl}_2\text{Te}(\text{CH}_2\text{-CHCl-CH}_3)_2$ und $\text{Cl}_2\text{Te}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl})_2$ zur Zeit nicht zu entscheiden ist.

Die Addukte (1)–(4) sind bereits unterhalb des Schmelzpunktes thermisch instabil. Es entstehen die gleichen Thermolyseprodukte wie beim tellurkatalysierten Gasphasenprozeß: (1) und (2) bilden neben TeCl_4 und metallischem Tellur im wesentlichen Äthylen und 1,2-Dichloräthan sowie wenig Vinylchlorid und HCl. Aus (3) entstehen vor allem Allylchlorid, HCl, Propen und 2-Chlorpropan sowie wenig 1,2-Dichlorpropan. (4) zerfällt unter Bildung von Butadien, HCl, Butenylchloriden und höhersiedenden Chlorkohlenwasserstoffen. Ein Hinweis auf die Bildung von Chloropren ergab sich nicht. Ebenso konnte bei der Pyrolyse von (1)–(4) kein freies Chlor nachgewiesen werden. Eine weitere olefinliefernde Reaktion – analog einer heterolytischen Fragmentierung^[7] – ist die Hydrolyse von (1)–(4) mit verdünnten Laugen oder Säuren. Beim Gasphasenprozeß begrenzt sie den Umsatz^[1].

Mit 0.5 n NaOH können (1)–(4) titriert werden. Die entweichenden Olefine lassen sich volumetrisch bestimmen.



Eingegangen am 29. Oktober 1970 [Z 310a]

[*] Dr. H. J. Arpe und Dr. H. Kuckertz
Farbwerke Hoechst AG
623 Frankfurt/Main 80
Postfach 800320

[1] L. Hörnig, H. Großpietsch u. H. Kuckertz, Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochemie 23, 152 (1970).

[2] L. Hörnig, G. Mau u. L. Hirsch, DBP 1245934 (1967), Farbwerke Hoechst AG.

[3] H. Kuckertz, H. Großpietsch u. H. J. Arpe, Dtsch. Pat.-Anm. P 1 960 158.2 (1969), Farbwerke Hoechst AG.

[4] H. Funk u. W. Weiss, J. Prakt. Chem. [4] 1, 33 (1954).

[5] Bei Abschluß dieser Arbeit erschien eine Publikation, in der über ein nur als Öl isoliertes Propen- TeCl_4 -Reaktionsprodukt berichtet wurde, das offenbar auch (3) enthält; M. Ogawa u. R. Ishioka, Bull. Chem. Soc. Jap. 43, 496 (1970).

[6] D. Kobelt u. E. F. Paulus, Angew. Chem. 83, 81 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 1 (1971).

[7] C. A. Grob u. P. W. Schiss, Angew. Chem. 79, 1 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1 (1967).

Röntgenographische Untersuchungen an Tellurtetrachlorid-Olefin-Addukten

Von D. Kobelt und E. F. Paulus^[1]

Beim Einleiten von Olefinen wie Äthylen oder Propen in Suspensionen von TeCl_4 in CCl_4 bei 20 bis 60°C lagern sich je nach Reaktionsbedingungen ein oder zwei Moleküle Olefin an ein Molekül TeCl_4 an^[1]. Von $\text{TeCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4$ (1) und $\text{TeCl}_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6$ (3) haben wir die kristallographischen Daten bestimmt (s. Tabelle), an $\text{TeCl}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$ (2) zudem eine dreidimensionale Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt. Hierzu wurden auf einem computergesteuerten Siemens-Einkristalldiffraktometer nach W. Hoppe 958 Reflexe mit Mo-K_{α} -Strahlung gemessen. Nach Lösen des Strukturproblems und Verfeinern der Parameter mit den üblichen Schweratommethoden ergab sich ein R-Faktor von 4.5%.

Die Abbildung zeigt eine Projektion von zwei $\text{ClC}_2\text{H}_4\text{TeCl}_3$ -Einheiten auf die a/c-Ebene. Im Kristall liegen also Polymerketten vor, deren Aufbau durch kristallographische Spiegelebenen, Gleitspiegelebenen und zweizählige Achsen bestimmt wird. Das Telluratom hat die Koordinationszahl 5. Die Liganden befinden sich an den Ecken einer Pyramide mit einer