

232. Otto Fruhwirth: Über Hexachlorbutadien.

[Aus d. Donau Chemie A.-G., Werk Brückl.]

(Eingegangen am 22. Juli 1941.)

Härtmann¹⁾, Krafft²⁾, sowie McBee, Haß und Pierson³⁾ (siehe auch Beilstein⁴⁾) beobachteten bei der Chlorierung von Kohlenwasserstoffen die Bildung eines als Hexachlorbutadien oder Perchlormesol bezeichneten Stoffes der Zusammensetzung C_4Cl_6 mit dem Schmp. 39° , Sdp.₇₆₀ 283° bzw. Sdp.₁₀ 140° . McBee und Mitarbeiter fanden aus dem Brechungsindex n_D^{20} 1.5660 und d_4^{20} 1.817 eine Mol.-Refraktion von 46.82, welche von dem für Hexachlorbutadien berechneten Wert 48.94 erheblich abweicht.

Wie wir gefunden haben, kommt dem Hexachlorbutadien-(1.3) jedoch der Schmp. -21° und der Sdp.₇₆₀ 215° zu. Da ein Isomeres vom Hexachlorbutadien, wie vom Consortium für Elektrochem. Industrie⁵⁾ angenommen wird, bei unseren Arbeiten nicht gefunden werden konnte, und die Existenz eines solchen außerdem sehr unwahrscheinlich ist, handelt es sich in den oben genannten Arbeiten offenbar um eine irrtümliche Bezeichnung.

Beim Arbeiten mit Chlorkohlenwasserstoffen der Pentanreihe fanden wir nun öfters ein Nebenprodukt vom Schmp. 39° und Sdp. 283° (unter Chlorabspaltung), das wir als Oktachlor-cyclopenten analysierten. Wir stellten andererseits nach einer von Prins⁶⁾ angegebenen Arbeitsweise Oktachlor-cyclopenten über Oktachlor-pentadien her und fanden für beide Verbindungen folgende Eigenschaften:

Ber. Mol.-Gew. 343.66, gef. Mol.-Gew. 345, Schmp. 39° ; Sdp.₇₆₀ 283° ; d_4^{20} 1.8200; n_D^{20} 1.5662; Ber. R_D 61.56, gef. R_D 61.61.

Wir vermuteten daher, daß die von Hartmann¹⁾, Krafft²⁾, McBee und Mitarbeitern³⁾ gefundene Verbindung Oktachlor-cyclopenten ist. Diese Annahme wird durch den Umstand gestützt, daß die Bildung dieses Stoffes nur bei der Chlorierung von Kohlenwasserstoffen mit mindestens 5 C-Atomen beobachtet wurde, z. B. von $C_6H_8Cl_4$. Es wurde von anderer Seite darauf hingewiesen³⁾, daß diese Verbindung aus niedrigeren Kohlenwasserstoffen, z. B. Isobutan, nicht entsteht. Die in den besprochenen Arbeiten aus der Elementaranalyse erhaltenen Werte sind nicht maßgebend für das Verhältnis C_4Cl_6 , da die theoretischen Werte für Hexachlorbutadien (C 18.41, Cl 81.59) sich nur wenig von den für Oktachlor-cyclopenten berechneten (C 17.46, Cl 82.54) unterscheiden, und die Elementaranalyse hochchlorierter Verbindungen nur unter besonderen Bedingungen Werte liefert, die derartige geringe Unterschiede erkennen lassen.

Demgegenüber wurde unsere Annahme, daß der Verbindung vom Schmp. -21° und Sdp. 215° die Zusammensetzung und die Konstitution des Hexachlorbutadiens-(1.3) zukommen, durch folgende Beobachtungen bestätigt:

1) Die gemessenen physikalischen Eigenschaften stimmen mit den berechneten gut überein:

¹⁾ B. 24, 1011 [1891]. ²⁾ B. 10, 801 [1877].

³⁾ Ind. engin. Chem. 33, 185 [1941].

⁴⁾ Handbuch d. Organ. Chemie, Bd. I, S. 250 [1918].

⁵⁾ Franz. Pat. 836719, C 1939 I, 3256.

⁶⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51, 1068 [1932]; Journ. prakt. Chem. [2] 89, 414 [1914].

Ber. Mol.-Gew. 260.742, gef. Mol.-Gew. 262⁷⁾; d_4^{20} 1.6820; n_D^{20} 1.5542; Ber. R_D 48.94⁸⁾, gef. R_D 49.70.

2) Durch Reduktion mit nascerendem Wasserstoff oder Zink in alkoholischer Lösung entsteht Butadien-(1.3).

3) Durch Chlorierung von Butadien (Verfahren der Donau Chemie A.-G.) wird identisches Hexachlorbutadien erhalten.

Für die angenommene Konstitution spricht auch die der Verbindung eigene Reaktionsträgheit (siehe unten), die auf symmetrische Anordnung des Moleküls schließen läßt und mit sterischer Blockierung der konjugierten Doppelbindungen durch die großen Chloratome zu erklären ist.

Beschreibung der Versuche.

1) Darstellung von Oktachlor-cyclopenten⁶⁾: Durch Kondensation von Hexachlorpropen und Trichloräthen mittels $AlCl_3$ wurde zunächst Nonachlorpenten-(1), daraus durch HCl-Abspaltung mit alkohol. Kalilauge Oktachlor-pentadien-(1.3) erhalten. Durch Kochen in Gegenwart von $AlCl_3$ wurde zu Oktachlor-cyclopenten umgelagert.

Reinigung: Durch Destillation im Dunkeln und 3-maliges Umkrystallisieren aus Äthanol + 5% Perchloräthen. Farblose Nadeln von cedernholzähnlichem Geruch. Die Schmelze zeigt starken Unterkühlungseffekt.

C_8Cl_8 . Ber. C 17.46, Cl 82.54. Gef. C 17.7, Cl 82.2.

2) Darstellung von Hexachlorbutadien-(1.3): a) Durch Chlorierung von Butadien-(1.3) nach dem Verfahren der Donau Chemie A.-G.⁹⁾. b) Nach Franz. Pat. 836719⁸⁾ wird durch HCl-Abspaltung aus Hexachlorbutan Pentachlorbuten, durch Chlorierung des letzteren Heptachlorbuten, durch neuerliche HCl-Abspaltung Hexachlorbutadien erhalten.

Reinigung: Durch Destillation wird die Fraktion in den Siedegrenzen 210—216⁰ abgetrennt, durch Kühlen auf —20⁰ höher schmelzende Verunreinigungen (besonders Hexachloräthan) ausgefroren, schließlich nochmals im Dunkeln fraktioniert.

C_6Cl_6 . Ber. C 18.41, Cl 81.59. Gef. C 18.4, Cl 81.6.

Ölige, farblose, schwach terpeninartig riechende Flüssigkeit. Hexachlorbutadien besitzt völlig gesättigten Charakter. Im Sonnenlicht wird kein Chlor addiert, es reagiert nicht mit Maleinsäureanhydrid, Chinon und ähnlichen zur Dien-Synthese neigenden Stoffen. Hexachlorbutadien ist gegen Säuren und Alkalien beständig und gibt im Gegensatz zu anderen hochchlorierten, ungesättigten Verbindungen mit konz. H_2SO_4 keine Carbonsäure. Es läßt sich bei Anwendung von Drucken bis 100 Atü nicht polymerisieren.

3) Reduktion von Hexachlorbutadien: Zu einem Gemisch aus siedendem Äthanol und Zinkstaub wurde langsam Hexachlorbutadien zutropft, das entweichende Butadien durch Einleiten in eine Brom-Eismischung als 1.2.3.4-Tetrabromid (Schmp. 117⁰) bestimmt.

Zur weiteren Konstitutionsaufklärung sind Messungen des Raman-Effektes und der Ultraviolett-Absorption von Hexachlorbutadien und Oktachlor-cyclopenten am Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz und am Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz im Gange.

⁷⁾ Aus der Dampfdichte nach V. Meyer. Andere Bestimmungsmethoden in Lösung, z. B. Gefrierpunkts-Erniedrigung, Sdp.-Erhöhung, isotherme Destillation lieferten zu hohe Werte. ⁸⁾ Für die konjugierte C=C-Bindung wurde keine Exaltation eingesetzt.

⁹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. angemeldet.