

Die etwas zu kleinen K -Werte bei den Bestimmungen Nr. 1—3 und 2—3 haben vermutlich ihre Ursache in der Anwesenheit von Feuchtigkeit, da sie 24 bzw. 17 Stdn. nach dem Zerschneiden der Ampullen ausgeführt wurden. (Führt man in den Apparat absichtlich kleine Mengen Wasser ein, so sinkt die Konstante K unter den normalen Wert.)

WILHELM SANDERMANN, HANS STOCKMANN und REINHARD CASTEN
ÜBER DIE PYROLYSE DES PENTACHLORPHENOLS

Aus der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft,
Institut für Holz- und Zellstoffchemie, Reinbek, Bez. Hamburg
(Eingegangen am 6. Februar 1957)

Pentachlorphenol liefert durch Pyrolyse bei 300° Perchlorbenzol und eine Verbindung $C_{12}O_2Cl_8$, deren Eigenschaften am besten mit der Struktur eines Oktachlor-diphenylendioxyds im Einklang stehen. Im Gegensatz zum Pentachlorphenol kommt dem Perchlorbenzol und Oktachlor-diphenylendioxyd keine holzschützende Wirkung zu.

Beim Destillieren von Pentachlorphenolkalium oder bei längerem Kochen von Pentachlorphenol erhielten V. MERZ und W. WEITH¹⁾ eine in den meisten Lösungsmitteln kaum lösliche, wenig reaktionsfähige Verbindung $(C_6OCl_4)_x$ vom Schmp. 320°, die sie Perchlorphenylenoxyd nannten. Dieselbe Verbindung entstand auch durch Behandeln von Pentachloranisol mit rauchender Schwefelsäure²⁾ sowie beim Erhitzen von Hexachlor-cyclohexadien-(1.4)-on-(3)³⁾ und einiger Heptachlor-cyclohexenone^{3, 4, 5)}.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über das Holzschutzmittel Pentachlorphenol untersuchten wir auch dessen Pyrolyse bei 300°. Dabei bildete sich zunächst etwas Wasser und anschließend Chlorwasserstoff. Nach Beendigung der Chlorwasserstoffabspaltung war Pentachlorphenol restlos in neutrale Stoffe umgewandelt. Durch Destillation des Pyrolysats und Zerlegung des Destillats mit Benzol wurden zwei Stoffe erhalten. Der eine, mit einem Schmp. von 229—230°, wurde als Perchlorbenzol, C_6Cl_6 , identifiziert. Bei dem in Benzol nur sehr wenig löslichen Stoff handelte es sich um das in der Literatur beschriebene „Perchlorphenylenoxyd“ der Formel $(C_6OCl_4)_x$. Die Analysenwerte stimmen mit dieser Summenformel überein. Wegen des hohen Schmelzpunktes, 328—331°, und der ungewöhnlichen Schwerlöslichkeit der Verbindung ließ sich das Molekulargewicht nicht nach den üblichen Methoden bestimmen. Die Destillierbarkeit bei normalem Druck spricht aber für kein hohes Molekulargewicht sondern für eine C_6 - oder C_{12} -Verbindung. Ihre nahezu völlige Reaktionssträgheit sowie das Verhalten gegen einige Reagenzien machen es deutlich, daß

1) Ber. dtsh. chem. Ges. 5, 460 [1872].

2) L. HUGOUNENQ, Ann. Chim. Physique [6] 20, 546 [1890].

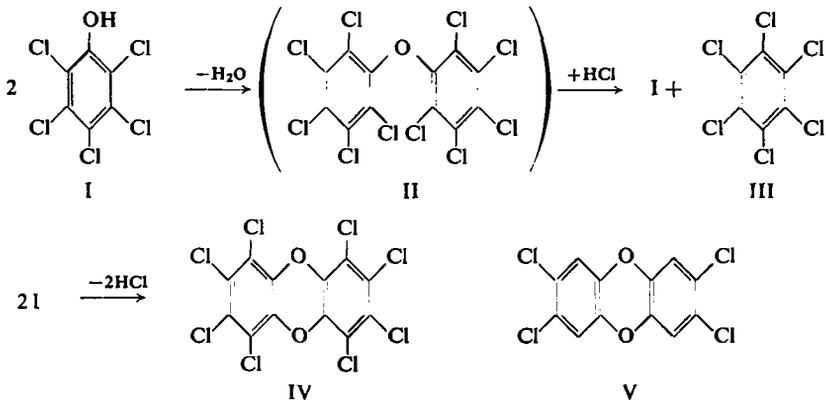
3) TH. ZINCKE und C. SCHAUM, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 550 [1894].

4) H. BILTZ, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 4009 [1904].

5) TH. ZINCKE und W. BROEG, Liebigs Ann. Chem. 363, 237 [1908].

der Sauerstoff in der Oxydform vorliegen muß. Alle diese Tatsachen stehen am besten mit der Summenformel $C_{12}O_2Cl_8$ und mit der Struktur eines Oktachlor-diphenyldioxyds (IV) im Einklang.

Die Vorgänge bei der Pyrolyse des Pentachlorphenols lassen sich dann wie folgt deuten. Zwei Moll. Pentachlorphenol (I) gehen unter Wasserabspaltung in Dekachlor-diphenyloxyd (II) über, das durch HCl in Perchlorbenzol (III) und Pentachlorphenol gespalten wird. Letzteres kann dann erneut reagieren. Der für die Ätherspaltung



erforderliche Chlorwasserstoff wird von einer zweiten, parallel laufenden Reaktion geliefert, bei der 2 Moll. Pentachlorphenol unter Austritt von 2 Moll. Chlorwasserstoff zu Oktachlor-diphenyldioxyd (IV) zusammentreten. Dieses Oxyd ist, wie durch einen besonderen Versuch bewiesen wurde, bei 300° gegen Chlorwasserstoff beständig.

Der Destillationsrückstand der Pyrolyseprodukte ist ebenfalls unlöslich in Alkali. Alles deutet darauf hin, daß er höhermolekular ist und daß die Bausteine nach HCl-Austritt durch Sauerstoff miteinander verbunden sind.

Für die Konstitution IV spricht auch, daß sich deren Stammverbindung, das Diphenyldioxyd, selbst nach einem gleichen Chemismus bildet, nämlich aus 2 Moll. *o*-Chlorphenol unter Abspaltung von 2 Moll. HCl bzw. Chlorid⁶⁾. Der Versuch, von dieser Verbindung aus durch erschöpfende Chlorierung zu IV zu gelangen, führte nicht zum Ziel, da die Chlorierung wegen der Schwerlöslichkeit des Tetrachlor-diphenyldioxyds (V) bei dieser Verbindung zum Stillstand kam. Nach den Ergebnissen der Halogenierung an analog gebauten Dioxyden, z. B. dem Brenzcatechinmethylenäther⁷⁾ und dem Äthylen-*o*-phenyldioxyd⁸⁾, wird dem Tetrachlor-diphenyldioxyd wahrscheinlich die Konstitution V zukommen. Da diese Verbindung sehr leicht Chlorakne auslöst, lud sie nicht zu weiteren Versuchen ein.

Während Perchlorbenzol und Oktachlor-diphenyldioxyd gegen holzzerstörende Pilze und Insekten unwirksam waren, war Tetrachlor-diphenyldioxyd sehr wirksam.

⁶⁾ BAYER & Co., Dtsch. Reichs-Pat. 223 367; C. 1910 11, 349.

⁷⁾ A.M.B. ORR, R. ROBINSON und M.M. WILLIAMS, J. chem. Soc. [London] 111, 948 [1917].

⁸⁾ B.N. GHOSH, J. chem. Soc. [London] 107, 1592 [1915].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Pyrolyse des Pentachlorphenols: 100 g *Pentachlorphenol* wurden im Ölbad an einem Luftkühler von 1m Länge 24 Stdn. auf 300° erhitzt. Nach etwa ½ Stde. setzte eine schwache Wasserbildung und nach etwa 2 Stdn. eine bis zur Beendigung des Versuchs anhaltende HCl-Abspaltung ein. Versuche mit einer kleinen Probe der Reaktionsprodukte zeigten, daß 5-proz. Kalilauge nichts mehr löste und daß Ketonreagenzien nicht reagierten. Bei der Destillation der dunklen Reaktionsprodukte ging bei etwa 320° die Hauptmenge dunkelgelb über. Durch Umkristallisation aus Benzol wurden 51 g leichtlösliches *III* erhalten, Schmp. 229–230°, Misch-Schmp. mit Perchlorbenzol ohne Depression.

C_6Cl_6 (284.8) Ber. C 25.28 Cl 74.72 Gef. C 25.53 Cl 74.53

Ferner wurden 6 g schwerlösliches *IV* vom Schmp. 328–331° erhalten. Der spröde und glänzend schwarze Destillationsrückstand war in Lauge und Lösungsmitteln unlöslich.

$C_{12}O_2Cl_8$ (459.7) Ber. C 31.33 Cl 61.71 Gef. C 31.07 Cl 61.63

Statt die Pyrolyseprodukte zu destillieren, kann man sie auch durch Extraktion mit Benzol und fraktionierte Kristallisation trennen.

Wurden 20 g *Pentachlorphenol* mit 10 g gepulvertem Marmor 20 Stdn. bei 300° behandelt, so wurden isoliert: 1 g *III*, 4 g *IV*, 9 g Ausgangsmaterial, das als Calciumsalz vorlag, sowie der Rest als Pech.

Erhitzen von *Pentachlorphenolnatrium* unter oben genannten Bedingungen gibt vorwiegend *IV*.

Chlorierung von Diphenyläther: 100 g *Diphenyläther* wurden in Gegenwart von 2 g Eisenpulver und 0.5 g Jod beim Siedepunkt des *Diphenyläthers* bis zum Ende der Chloraufnahme chloriert. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes ging die Hauptmenge bei etwa 320° über. Kristallisation aus Benzol gab glänzende Nadeln vom Schmp. 227–228°. Misch-Schmp. mit *III*: 227–228°.

Tetrachlor-diphenylendioxyd (V): 26 g *Diphenylendioxyd*, nach bekannter Vorschrift hergestellt⁹⁾, wurden in 162 g Chloroform in Gegenwart von etwas Jod und Eisenchlorid zunächst bei 18° chloriert, wobei ausfallende Kristalle durch Zugabe weiteren Chloroforms in Lösung gebracht wurden. Nach 5 Stdn. wurde in der Siedehitze ohne Rücksicht auf ausfallende Kristalle weiterchloriert. Die nach 14stdg. Chlorierung abgesaugten Kristalle wurden mit Chloroform und siedendem Benzol gewaschen und aus Anisol umkristallisiert. Ausb. 20 g. Schmp. 320–325°. Die Substanz rief selbst in sehr geringen Mengen Chlorakne hervor.

$C_{12}H_4O_2Cl_4$ (321.8) Ber. C 44.74 H 1.24 Cl 44.07 Gef. C 44.68 H 1.13 Cl 43.92

⁹⁾ F. ULLMANN und A. STEIN, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 624 [1906].