

MARTIN SCHMEISSER, HEINZ SCHRÖTER und HELMUT SCHILDER
sowie JOACHIM MASSONNE und FRITZ ROSSKOPF

Zur Frage der Isolierung von Dichlorcarben CCl_2

**Die Pyrolyse von Tetrachlorkohlenstoff und Tetrachloräthylen
bei 1200—1350° im Hochvakuum in Gegenwart von Aktivkohle**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Aachen sowie dem Zentrallaboratorium der Kali-Chemie AG.,
Hannover

(Eingegangen am 18. September 1961)

Die Nacharbeitung einer vorläufigen Mitteilung von M. SCHMEISSER und H. SCHRÖTER¹⁾ ergab, daß es beim Überleiten von CCl_4 über Aktivkohle bei 1200—1350° i. Hochvak. nicht zu einer Reaktion $\text{CCl}_4 + \text{C} \rightarrow 2 \text{CCl}_2$ kommt, sondern daß eine — an der Oberfläche der Aktivkohle ablaufende — Pyrolyse des Tetrachlorkohlenstoffs stattfindet, die zu C , Cl_2 , C_2Cl_2 , C_2Cl_4 , C_2Cl_6 , C_4Cl_6 und C_6Cl_6 führt. Die gleichen Produkte wurden bei der Pyrolyse des C_2Cl_4 gefunden. Die Existenz von Dichlorcarben, CCl_2 , ließ sich nicht beweisen: sie war durch ein Dichloracetylen/Chlor-Gemisch vorgetäuscht worden. Die Pyrolyse von CCl_4 im Hochvakuum erlaubt jedoch eine Erweiterung des Reaktionsschemas von KORSCHAK und Mitarbb.²⁾ für die CCl_4 -Pyrolyse unter Normaldruck.

Von M. SCHMEISSER und H. SCHRÖTER¹⁾ war in Analogie zur Darstellung des $(\text{SiBr}_2)_n$ ³⁾ Tetrachlorkohlenstoff bei 1300° im Hochvakuum über Aktivkohle geleitet worden. Die dabei entstandenen Reaktionsprodukte waren in mehreren — verschieden stark gekühlten — Fallen ausgefroren worden.

Im wassergekühlten Teil der Apparatur, die sich unmittelbar an die heiße Zone anschloß, hatte sich eine rote, später dunkler werdende Substanz niedergeschlagen. Sie war, ebenso wie die in der ersten — mit Trockeneis/Trichloräthylen auf -78° gekühlten — Falle enthaltene Substanz nicht identifiziert worden. Das Interesse hatte zunächst ausschließlich dem Inhalt der zweiten, mit flüssiger Luft gekühlten Falle gegolten, einer gelben, festen Substanz, die bei -114° schmolz und bei -20° siedete. Ihre Elementaranalyse hatte ein Verhältnis von

$$\text{C} : \text{Cl} = 1 : 1.92 \text{ und } 1 : 1.88$$

ergeben, das Molekulargewicht war bei 108 bzw. 88 Torr zu 84.8 bzw. 84.7 bestimmt worden. Bei Luftzutritt hatte sich die Substanz zu Phosgen oxydiert, während mit Chlor Hexachloräthan, C_2Cl_6 , mit Cyclohexen Dichlornorcaran entstanden war. Beim Erwärmen waren C_2Cl_6 und C_6Cl_6 festgestellt worden.

In der durch äußere Umstände frühzeitig veranlaßten vorläufigen Mitteilung¹⁾ hatten SCHMEISSER und SCHRÖTER die erhaltenen Produkte neben nicht näher identi-

¹⁾ Angew. Chem. 72, 349 [1960]; H. SCHRÖTER, Dissertat. Techn. Hochschule Aachen 1960.

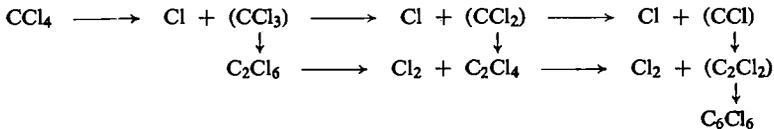
²⁾ V. V. KORSCHAK, YU. A. STREPICKEJEV und L. F. WERLATOWA, J. allg. Chem. (UdSSR) 17, 1627 [1947]; C. A. 42, 37216 [1948].

³⁾ M. SCHMEISSER und M. SCHWARZMANN, Z. Naturforsch. 11 b, 278 [1956].

fizierten Nebenprodukten als nicht umgesetztes CCl_4 und als Dichlorcarben CCl_2 gedeutet. Eine intensive Nachbearbeitung führte jedoch zu einer anderen Deutung der experimentellen Ergebnisse, über die weiter unten berichtet wird.

Die Normaldruckpyrolyse von Tetrachlorkohlenstoff wurde bereits von V. REGNAULT⁴⁾, H. KOLBE⁵⁾, W. LÖB⁶⁾, R. SCHWARZ und D. PFLUGMACHER⁷⁾ beschrieben. Als Pyrolyseprodukte wurden Chlor, Tetrachloräthylen, Hexachlorbenzol, Hexachloräthan und Kohlenstoff gefunden.

Von KORSCHAK und Mitarbb.²⁾ wurde CCl_4 an Aktivkohle bei 400–700° zersetzt. Für den CCl_4 -Zerfall wurde folgendes Reaktionsschema aufgestellt:



C. G. FINK und C. F. BONILLA⁸⁾ fanden, daß Kohlenstoff ein guter Katalysator für die Reaktion $\text{CCl}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{Cl}_2$ ist. Die umgekehrte Reaktion wurde nicht beobachtet. Dagegen konnten A. STOCK, H. LUX und W. WUSTROW⁹⁾ bei 500–600° die Bildung von CCl_4 aus den Elementen, allerdings in sehr geringem Umfange, nachweisen.

Über die CCl_4 -Pyrolyse im Hochvakuum liegt eine massenspektrometrische Untersuchung von L. P. BLANCHARD und P. LE GOFF¹⁰⁾ vor. CCl_4 wurde am geheizten Wolframband thermisch zersetzt und Art und Konzentration der Bruchstücke massenspektrometrisch bestimmt. Die gleiche Reaktion wurde auch an mit Kohlenstoff überzogenem Wolframband durchgeführt. Hauptzerfallsprodukte sind danach Cl_2 und CCl_2 , daneben treten auch noch CCl und CCl_3 auf.

Bis zu einer Temperatur von 1650°K nimmt die Absolutkonzentration von CCl_2 zu. Die Anwesenheit von Kohlenstoff bewirkt keine Konzentrationsveränderungen zugunsten des CCl_2 . Die Reaktion $\text{CCl}_4 + \text{C} \rightarrow 2\text{CCl}_2$ wird von den Verfassern ausgeschlossen.

VERSUCHSERGEBNISSE

Tetrachlorkohlenstoff und Tetrachloräthylen werden im Hochvakuum und bei 1200–1350° unter teilweiser Abscheidung von Kohlenstoff zersetzt. Als Reaktionsprodukte konnten neben Kohlenstoff und Chlor

Dichloracetylen C_2Cl_2 , Tetrachloräthylen C_2Cl_4 , Hexachloräthan C_2Cl_6 ,
Hexachlorbutadien C_4Cl_6 und Hexachlorbenzol C_6Cl_6

nachgewiesen werden.

Gegenüber dem in der Literatur beschriebenen CCl_4 -Zerfall bei Normaldruck^{2,4–7)} ergeben sich einige Besonderheiten: So konnte das bisher auf diesem Wege nicht nachgewiesene und von KORSCHAK und Mitarbb.²⁾ als Zwischenstufe angenommene Dichloracetylen nachgewiesen und abgetrennt werden. Die Bildung von Hexachlor-

4) Liebigs Ann. Chem. 33, 310 [1840].

5) Liebigs Ann. Chem. 54, 145 [1845].

6) Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 7, 903 [1901].

7) J. prakt. Chem. 158, 3 [1941].

8) J. physic. Chem. 37, 1135 [1933].

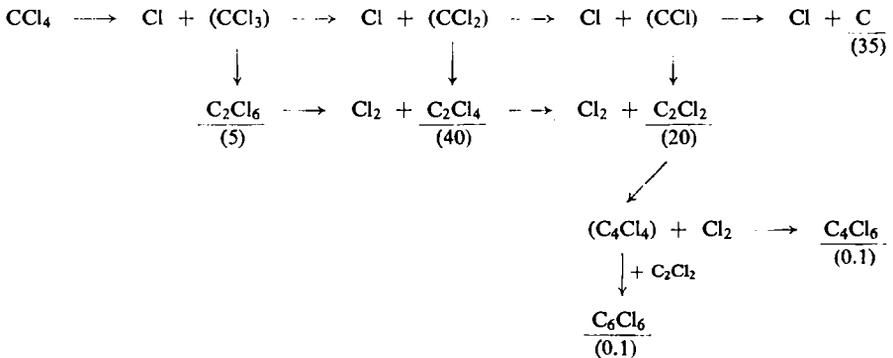
9) Z. anorg. allg. Chem. 195, 149 [1931].

10) Canad. J. Chem. 35, 89 [1957].

benzol, einem Hauptprodukt bei der Normaldruckpyrolyse, konnte nur in geringerem Umfange beobachtet werden. Offenbar ist bei den hier herrschenden Drucken die freie Weglänge der C_2Cl_2 -Moleküle bereits zu groß, um eine merkliche Polymerisation oder Chloraddition zuzulassen.

Bemerkenswert ist ferner das Auffinden von Hexachlorbutadien. Es muß angenommen werden, daß sich zunächst Dichloracetylen dimerisiert. Dieses Dimerisationsprodukt C_4Cl_4 kann durch Chloraddition Hexachlorbutadien oder durch Anlagern eines weiteren Moleküls Dichloracetylen unter Ringschluß Hexachlorbenzol bilden.

Für den pyrolytischen Zerfall von Tetrachlorkohlenstoff wird in Erweiterung des S. 1649 angegebenen Reaktionsschemas folgender Reaktionsablauf vorgeschlagen:



In Klammern sind die Teile CCl_4 , die zu der betreffenden Verbindung reagiert haben, angegeben. Diese Ausbeutewerte sind in Gegenwart von Aktivkohle ermittelt worden, sie hängen von der Aktivkohlenmenge und der räumlichen Anordnung der Pyrolyseapparatur ab und stellen somit nur ungefähre Werte dar. Bei Pyrolyse im leeren Rohr wurden nur 20% des CCl_4 bis zum Kohlenstoff zersetzt. An der Aktivkohle zerfällt damit auch im Hochvakuum CCl_4 vollständig bis zum Kohlenstoff.

Die Pyrolyse von Tetrachloräthylen findet gleichfalls nach dem CCl_4 -Zerfallsschema statt, nur tritt das Radikal CCl_3 nicht auf. In Übereinstimmung damit wird primär kein Hexachloräthan gebildet, kleine Mengen davon können allenfalls sekundär durch Chloraddition an Tetrachloräthylen entstehen.

Dichlorcarben, CCl_2 , konnte in den Pyrolyseprodukten nicht nachgewiesen werden. Auch eine von V. FRANZEN durchgeführte magnetische Messung an Kondensaten der Falle 2 lieferte keine Anhaltspunkte für ein Dichlorcarben¹¹⁾. Zweifellos werden in Übereinstimmung mit den massenspektrographischen Befunden von BLANCHARD und LE GOFF¹⁰⁾ im Reaktionsrohr neben CCl_3 und CCl -Radikalen in erster Linie CCl_2 -Radikale gebildet. Diese Radikale sind jedoch in der Versuchsanordnung nicht zu isolieren. Sie reagieren, vermutlich noch im heißen Rohr, unter Bildung der entsprechenden Dimerisationsprodukte weiter. Die Existenz eines Dichlorcarbena war somit durch ein Dichloracetylen/Chlor-Gemisch vorgetäuscht worden. Ein solches Gemisch

¹¹⁾ Für die Messungen und die sich daran anschließende Diskussion sind wir Herrn Dr. V. FRANZEN (Heidelberg) zu Dank verpflichtet.

zeigt einen großen Teil der als Existenzbeweis für Dichlorcarben herangezogenen Reaktionen¹⁾: Dichloracetylen bildet mit durch Stickstoff verdünntem Sauerstoff Phosgen¹²⁾. Dichloracetylen, wie auch Tetrachloräthylen, addieren Chlor unter Bildung von Hexachloräthan¹³⁾. Beim Erwärmen und Destillieren eines Dichloracetylen/Chlor-Gemisches unter Normaldruck kommt es zu einer exothermen Reaktion, bei der weiße Kristalle (C_2Cl_6) zurückbleiben. Unter geeigneten Bedingungen kann sich ein Teil des Dichloracetylen zu Hexachlorbenzol trimerisieren¹⁴⁾, während ein anderer Teil Chlor unter Bildung von Hexachloräthan addiert. Bei den von uns mitgeteilten Versuchen¹⁾, nach denen CCl_2 gemäß der Gleichung



reagiert haben sollte, sind also die beiden Substanzen C_2Cl_6 und C_6Cl_6 mehrmals bei den von uns gewählten Reaktionsbedingungen gerade im Verhältnis 3:1 entstanden. Elementaranalyse und Molekulargewicht eines Dichloracetylen/Chlor-Gemisches äquimolekularer Zusammensetzung liefern Werte, die einem Dichlorcarben entsprechen.

Was schließlich die von uns mitgeteilte¹⁾ Bildung von Dichlornorcaran aus unserem Reaktionsprodukt und Cyclohexen anbelangt, so müssen wir feststellen, daß wir die dem Dichlornorcaran zugeordneten typischen Banden, die wir bei unseren zuerst gewonnenen Substanzen auf Grund des IR-Spektrums sicher festgestellt zu haben glaubten, bei den Produkten unserer späteren Versuche nicht mehr beobachten konnten.

Häufig wurden geringe Mengen Trichloracetylchlorid in den Fraktionen der Kühlfalle 2 nachgewiesen. Es ist wahrscheinlich aus Dichloracetylen, Sauerstoff und Chlor gebildet worden. Beim Abtrennen der Reaktionsprodukte konnte der Zutritt geringer Luftmengen nicht immer völlig vermieden werden. Bekanntlich wird die Bildung von Trichloracetylchlorid aus Tetrachloräthylen und Sauerstoff u. a. durch Halogene katalysiert¹⁵⁾. Es ist zu vermuten, daß diese an sich nicht sehr rasch verlaufende Reaktion unter den vorliegenden Bedingungen sehr viel schneller und vollständiger verläuft.

Zur Frage, wieweit der bei der Mehrzahl der Reaktionen eingesetzte Kohlenstoff an der Umsetzung unmittelbar beteiligt ist, glauben wir gezeigt zu haben, daß im wesentlichen eine reine Pyrolyse des CCl_4 unter katalytischer Beteiligung des Kohlenstoffs vorliegt: In die gleiche Richtung weisen Versuche von H. G. VIEHE¹⁶⁾ (European Research Associates, Brüssel), der unsere Versuche wiederholt und den Zeiteinfluß auf die Bildung von CCl_4 -Zersetzungsprodukten an Kohle und keramischem Material untersucht hat. Er kommt zu folgendem Schluß: Bei 1200° liegt das thermodynamische Gleichgewicht der Chlorkohlenstoff-Bildung und -Zersetzung offenbar ganz auf Seiten

¹²⁾ E. OTT, W. OTTMAYER und K. PACKENDORFF, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 1941 [1930].

¹³⁾ F. STRAUS, L. KOLLEK und W. HEYN, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 1868 [1930].

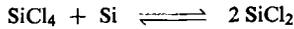
¹⁴⁾ E. OTT und G. DIDTUS, Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 80 [1943].

¹⁵⁾ R. G. DICKINSON und J. A. LEERMAKERS, J. Amer. chem. Soc. 54, 385 [1932]; Consortium f. elektrochem. Industrie GmbH, München, Dtsch. Reichs-Pat. 340872 v. 1. 10. 1919; C. 1921 IV, 1101.

¹⁶⁾ Wir danken Herrn Dr. VIEHE für die uns in einer Privatmitteil. zugänglich gemachten Ergebnisse seiner Versuche.

der Elemente. Die außerordentlich geringe Lebensdauer von Chlorkohlenstoff-Bruchstücken unter diesen Bedingungen gestattet deren Nachweis nur durch ihre Telomerisierungsprodukte, spektralanalytisch oder vielleicht auch durch Abfangreaktionen in situ.

SCHÄFER¹⁷⁾ hat schließlich auf Grund der Analogie zu der von ihm und Mitarbb.¹⁸⁾ eingehend bearbeiteten Reaktion von SiCl_4 mit Si, die nach



zu SiCl_2 geführt hatte, thermodynamische Überlegungen, die Kinetik und Katalyse unberücksichtigt lassen, angestellt und kommt dabei zu folgenden Schlußfolgerungen:

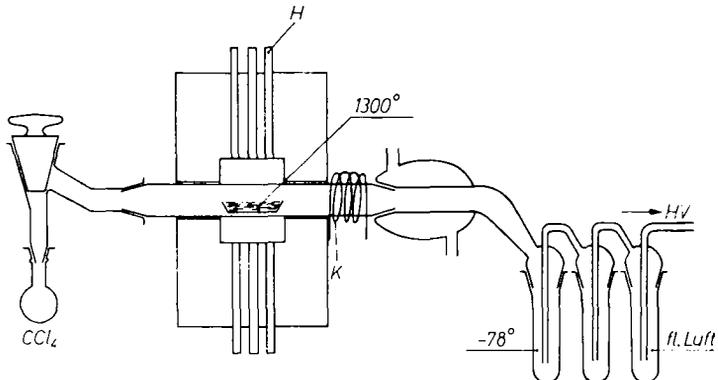
1. CCl_4 zerfällt unter den vorstehend geschilderten Bedingungen (1300° im Endzustand) weitgehend unter C-Abscheidung. Die Bildung von $\text{CCl}_2(\text{gas})$ kann nicht am Verbrauch vorgegebenen Kohlenstoffs erkannt werden. Der eingeführte Kohlenstoff hat daher „nur“ katalytische Bedeutung.

2. Bei geeignetem Gesamtdruck — vornehmlich höherem Druck als 10^{-3} at — könnten merkliche Mengen an $\text{CCl}_2(\text{gas})$ im Gleichgewicht vorliegen, d. h. die Bildung von CCl_2 ist mit den zur Zeit verfügbaren bzw. abschätzbaren thermodynamischen Werten nicht auszuschließen, wenn neben festem Kohlenstoff die gasförmigen Gleichgewichtspartner CCl_4 , CCl_2 , Cl_2 und Cl berücksichtigt werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

a) Reaktionsapparatur

Abbild. 1 zeigt die in Aachen und in Hannover verwendete Reaktionsapparatur.



Abbild. 1. Pyrolyseapparatur. H: Heizstäbe, K: Kühlschlange

Das Quarz-Reaktionsrohr hatte einen Innendurchmesser von 2 cm. Mit dem einen Normschliff tragenden Rohr war über einen Hahn ein Vorratsgefäß für CCl_4 bzw. C_2Cl_4 verbunden.

¹⁷⁾ Wir sind Herrn Prof. SCHÄFER für die auf unsere Anregung hin durchgeführten Überlegungen zu großem Dank verpflichtet.

¹⁸⁾ H. SCHÄFER und J. NICKL, *Z. anorg. allg. Chem.* **274**, 250 [1953]; H. SCHÄFER, H. JACOB und K. ETZEL, *ebenda* **286**, 27 [1956].

Ausgangsseitig wurde über einen Schliff NS 29 ein kurzer Quarkühler angeschlossen. Darauf folgten 2 Kühlfällen. Falle 1 wurde mit Trockeneis in Trichloräthylen, Falle 2 mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Der Ofen hatte eine Länge von 25 cm; er war als Silitstabofen bzw. als Molybdänofen gestaltet. Um die Wärmeabstrahlung auf die Schlitze zu verringern, wurden vor beiden Schliffen je 2 Windungen eines von Kühlwasser durchflossenen Kupferrohres angeordnet. Die Aktivkohle befand sich in einem Quarzschiffchen. Die Temperatur wurde mittels eines Pt-Pt/Rh-Thermoelementes gemessen. Die Pumpeneinrichtung bestand aus Vorpumpe und Quecksilberdiffusionspumpe. Vor der Diffusionspumpe befanden sich noch zwei mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfällen. Die Druckmessung erfolgte zwischen diesen beiden Fällen. Die Verbindung von Pumpeneinrichtung und Pyrolyseapparatur erfolgte durch mehrere, mit Schliffen versehene Winkelstücke.

Alle zwischen Druckmeßeinrichtung und Ofen befindlichen Hähne, Rohre und Kühlfällen wiesen Durchmesser von 2 cm auf.

In einer Reihe weiterer Versuche wurde die Reaktionsapparatur insofern abgeändert, als zunächst Korundrohre von 3.5 cm Innendurchmesser verwendet und die Heizzone auf 10 cm verkürzt wurden, um einen wirksameren Abschreckeffekt zu erzielen. Darüber hinaus wurde auch als Reagenz auf CCl_2 Cyclohexen in Falle 2 vorgelegt bzw. über ein T-Stück hinter der auf -78° gekühlten Falle 1 gasförmig eingeleitet. Diese Abänderung der Apparatur brachte aber keine andersartigen Ergebnisse. Korundrohre erwiesen sich zudem als wenig geeignet, da sie von den Reaktionsprodukten angegriffen und alsbald undicht wurden. Zur weiteren Erhöhung des Abschreckeffektes wurde schließlich anstelle der Quecksilberpumpe eine Öldiffusionspumpe mit etwa 10facher Saugleistung verwendet. Die Reaktionsrohre waren — wie in der erstbeschriebenen Versuchsanordnung — aus Quarz, hatten aber einen Innendurchmesser von 3.5 cm. Anstelle der Fallen wurden U-Rohre mit einem Innendurchmesser von ebenfalls mindestens 3.5 cm verwendet und Hähne vermieden. Cyclohexen als Reagenz auf CCl_2 wurde bereits im ersten U-Rohr hinter dem Ofen mit flüssigem Stickstoff eingefroren und die gesamten aus dem Ofen kommenden Reaktionsprodukte ohne jegliches Auftrennen in der das Cyclohexen enthaltenden Falle kondensiert. Auch diese Versuchsanordnung brachte keine Verbesserung: durch die erhöhte Sauggeschwindigkeit wurde lediglich der größte Teil des CCl_4 unumgesetzt durch das Rohr gesaugt.

b) Versuchsdurchführung

Aktivkohle wurde zunächst einige Stunden bei 1300° und 10^{-3} Torr ausgeheizt, in das Quarzschiffchen eingewogen und in das Reaktionsrohr eingebracht. Das Vorratsgefäß wurde mit 22–25 g CCl_4 bzw. C_2Cl_4 gefüllt, mit flüssigem Stickstoff gekühlt, ausgepumpt und nach Schließen der Hähne mit dem Reaktionsrohr verbunden. Dann wurde die Apparatur bei nicht gekühlten Fallen vorsichtig evakuiert. Das Auspumpen mußte langsam geschehen, da sonst die Abgabe der an der Aktivkohle adsorbierten Luft so stürmisch verlief, daß die Kohle durch die Apparatur stäubte. Sobald 10^{-3} Torr erreicht waren, wurde der Ofen auf 1200 – 1350° aufgeheizt. Wenn sich die jeweils gewünschte Ofentemperatur eingestellt hatte, wurden die Fallen gekühlt und der Hahn zu dem noch immer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorratsgefäß geöffnet. Durch geeignete Kühlbäder wurde die Temperatur des Vorratsgefäßes schrittweise auf -40° (CCl_4) bzw. -25° (C_2Cl_4) erhöht. Bei diesen Temperaturen gingen in 6 Std. 20–25 g CCl_4 bzw. C_2Cl_4 über. Während das Vorratsgefäß langsam erwärmt wurde, kam es häufig zu einem Überreißen von etwas Aktivkohle in Falle 1.

Nach Beenden des Versuches wurde der Ofen abgeschaltet. War die Temperatur auf 1000° gesunken, wurde trockener Stickstoff eingeleitet, dann wurden die Fallen abgenommen und die Kondensate getrennt aufgearbeitet.

Bei Verwenden von Quarzrohren erwies es sich als vorteilhaft, die Apparatur mit sauerstofffreiem Stickstoff zu belüften, dann den Ofen abzuschalten und sofort mit kalter Prebluft den Ofen und damit das Quarzrohr von außen „kaltzublasen“. Dadurch wurde ein Kristallisieren des Quarzes vermieden.

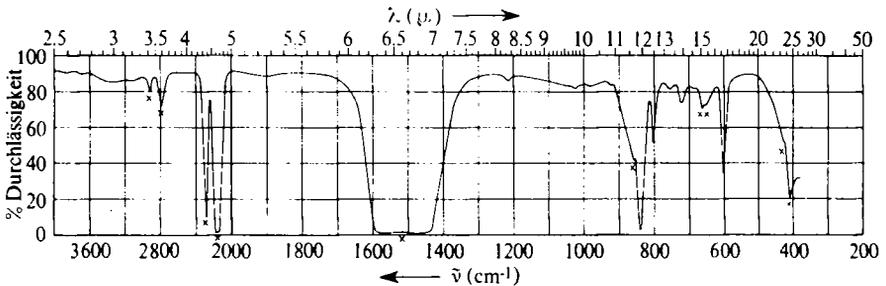
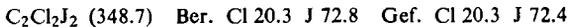
c) Versuchsergebnisse

Ein typischer Pyrolyseversuch mit *Tetrachlorkohlenstoff* soll als Versuchsbeispiel angeführt werden:

24.9 g CCl_4 wurden in 5 Stdn. bei $1300\text{--}1350^\circ$ über 1.52 g Aktivkohle geleitet. Der hinter den Kondensationsfallen gemessene Druck betrug $10^{-3}\text{--}10^{-4}$ Torr. Während des Versuches überzog sich das heiße Rohrrinnere und besonders das Schiffchen mit Glanzkohlenstoff. 0.7 g Kohlenstoff wurden abgeschieden. Im Kühler bildete sich ein geringer Beschlag in einer Menge von etwa 0.1 g, der neben aus der Kohle stammenden Metallchloriden Hexachlorbenzol enthielt.

In Falle 1 kondensierten 4.75 g als feste, weiße Masse, die bei Raumtemperatur flüssig wurde. Das IR-Spektrum in CCl_4 -Lösung zeigte *Tetrachloräthylen* (schätzungsweise 75%), *Hexachloräthan* (etwa 25%) sowie geringe Mengen (etwa 0.5%) *Hexachlorbutadien* und *Hexachlorbenzol*. In Falle 2 kondensierten 18.65 g einer festen, gelben Masse, die bei ca. -105° flüssig wurde.

Durch fraktionierte Kondensation i. Hochvak. wurde eine Anzahl von Fraktionen gewonnen, die einzeln analysiert wurden. Bei -190° kondensierte fast reines Chlor, welches mit 85% den Hauptteil des Kondensates von Falle 2 bildete. In den auf -80° und -100° gekühlten Fallen konnte vorwiegend *Dichloracetylen*¹⁹⁾, neben wenig Phosgen, Hexachloräthan, Tetrachloräthylen und Trichloracetylchlorid (hierauf deutete das IR-Spektrum in CCl_4 -Lösung) abgetrennt und nachgewiesen werden. Nachweisreaktionen für C_2Cl_2 waren die Mol.-Gew.-Bestimmung nach REGNAULT, die 100.5 ergab (ber. 94.9) sowie die Addition von Jod in CCl_4 -Lösung¹²⁾. Das gebildete *1.2-Dichlor-1.2-dijod-äthylen* verblieb nach Abdampfen des Lösungsmittels und wurde aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 68° (Lit.¹²⁾: 70°). IR-Spektrum s. Abbild. 2.



Abbild. 2. IR-Spektrum des JCIC: CClJ in CS_2 , aufgenommen mit dem Leitz-Spektrographen, Modell III; * kennzeichnet CS_2 -Banden

¹⁹⁾ *Ann. b. d. Korr.*: Inzwischen ist eine Arbeit von D. R. BIDINOSI und R. F. PORTER, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3737 [1961] erschienen, in der auf Grund massenspektroskopischer Studien C_2Cl_2 und Chlor als Hauptprodukte der Reaktion von CCl_4 und Kohle angesehen werden.

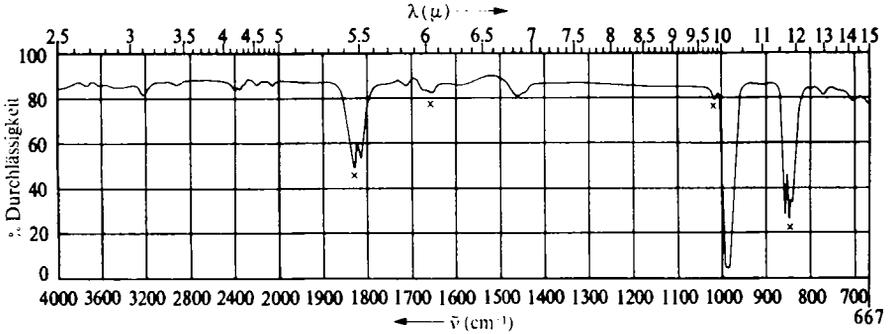
Außerdem wurde Brom in CCl_4 -Lösung¹²⁾ unter Bildung von *1,2-Dichlor-1,2-dibrom-äthylen* angelagert, das durch fraktionierte Destillation gereinigt und analysiert wurde. Sdp.₇₆₀ 173° (Lit.²⁰⁾: 176°.

$\text{C}_2\text{Br}_2\text{Cl}_2$ (254.8) Ber. Br 62.74 Cl 27.84 Gef. Br 62.81 Cl 28.07

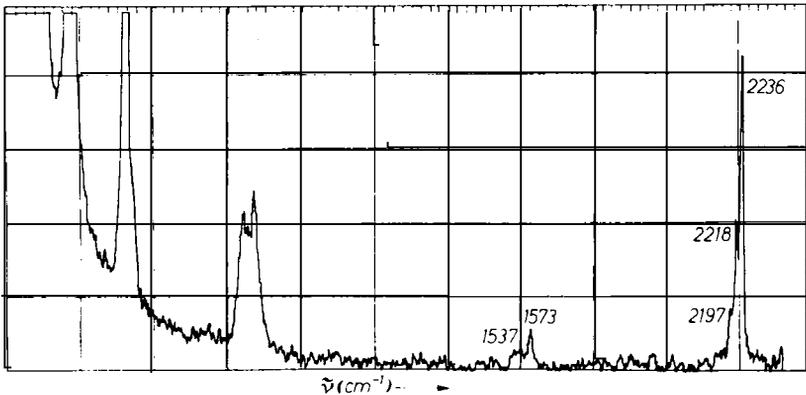
Vom Dichloracetylen wurde das Gasspektrum im IR aufgenommen (Abbild. 3).

Dichloracetylen besitzt zwischen 1 und 15 μ nur eine starke Bande bei 10.1 μ . COCl_2 ist gleichfalls anwesend, es ist durch nicht völlig vermeidbaren Sauerstoffzutritt entstanden¹²⁾.

Eine weitere Bestätigung für das Vorliegen von Dichloracetylen war das Raman-Spektrum²¹⁾ (Abbild. 4).



Abbild. 3. IR-Spektrum des ClC:CCl im Gaszustand, aufgenommen mit dem Leitz-Spektrographen, Modell III; * kennzeichnet COCl_2 -Banden



Abbild. 4. Raman-Spektrum des ClC:CCl

Um auf die Anwesenheit von Dichlorcarben zu prüfen, wurde das gelbe Kondensat aus Falle 2 mit Cyclohexen bei -80° vorsichtig in Reaktion gebracht. Nach Abdestillieren des überschüssigen Cyclohexens wurde der höher siedende Rückstand bei 15 Torr fraktioniert. Die bei 75 bzw. 85° übergangenden Fraktionen wurden an Hand ihrer IR-Spektren auf einen evtl. Dichlornorcarangehalt überprüft.

²⁰⁾ Handbuch des Chemikers Bd. II, VEB-Verlag Technik, Berlin 1957.

²¹⁾ Für die Aufnahme des Raman-Spektrums sind wir der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, zu Dank verpflichtet.

Dichlornorcaran war zur Gewinnung von Vergleichsspektren auf anderem Wege synthetisiert worden²²⁾. Bei allen Versuchen wurde kein Dichlornorcaran, wohl aber 1,2-Dichlorcyclohexan neben anderen gaschromatographisch indizierten Nebenprodukten — wahrscheinlich weiterchlorierten Substanzen — gefunden. Diese Nebenprodukte konnten nicht näher identifiziert werden, da sich eine destillative Auftrennung als technisch nicht möglich erwies.

Um den Einfluß der Aktivkohle zu untersuchen, wurden auch Pyrolyseversuche im leeren Quarzrohr durchgeführt. Der Versuchsverlauf war der gleiche, nur wurde weniger Kohlenstoff abgeschieden, während sich der Anteil der Folgeprodukte C_2Cl_4 usw. erhöhte.

Pyrolyseversuche wurden auch mit Tetrachloräthylen durchgeführt. Die Pyrolyse verlief ähnlich wie die von Tetrachlorkohlenstoff, doch wurden nur sehr geringe Mengen an Hexachloräthan gebildet.

Je nach den Versuchsbedingungen der CCl_4 -Pyrolyse und den Bedingungen der darauffolgenden Trennung der Reaktionsprodukte konnten verschieden große Mengen an Dichloracetylen isoliert werden. Dichloracetylen (Sdp. 33° , Schmp. -66°) reagiert auch bei den Trennvorgängen merklich mit Chlor (Sdp. -34° , Schmp. -101°), so daß in den Reaktionsprodukten der Falle 2 stets Tetrachloräthylen und Hexachloräthan aufzufinden waren. Ein Destillationsversuch mit Tetrachloräthylen und Hexachloräthan unter den Druckbedingungen der Pyrolyseversuche zeigte, daß weniger als 1 g dieser Verbindungen in die Falle 2 gelangen konnte, so daß darüber hinaus gefundene Mengen dieser Verbindungen aus der Reaktion von primär gebildetem Dichloracetylen mit Chlor stammen mußten.

Zur Klärung der Frage, inwieweit ein Gemisch von Dichloracetylen und Chlor die in der vorläufigen Mitteilung¹⁾ geschilderten Reaktionen des „Dichlorcarbens“ vorgetauscht haben konnte, wurde C_2Cl_2 nach C. L. AGRE²³⁾ aus festem Natriumhydroxyd und Trichloräthylen bei 260° im N_2 -Strom dargestellt und mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. Dabei wurde eine Lösung von etwa 7 g C_2Cl_2 in etwa 15 g Trichloräthylen erhalten. Die erhaltene Lösung wurde durch Destillation in einer Kolonne aufgetrennt, wobei C_2Cl_2 bei $31^\circ/740$ Torr übergang.

Wurde Chlor in N_2 -Atmosphäre auf etwa 1 ccm festes C_2Cl_2 bei -80° aufkondensiert, so trat heftige Explosion ein. Ein weiterer Versuch wurde so durchgeführt, daß etwa 1 ccm C_2Cl_2 bei Raumtemperatur mittels eines Stickstoffstroms in einen Chlorstrom hineingeblasen und das Gemisch in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle auskondensiert wurde. Beim Auftauen entwich Chlor, und es blieben etwa 0.3 g reines C_2Cl_6 (Sublim.-P. 184°) zurück.

Schließlich wurden im Stickstoffstrom äquimolekulare Mengen von C_2Cl_2 (ca. 4–5 ccm) und Chlor zusammengeleitet und sofort nach der Durchmischung im Gasraum in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle auskondensiert. Durch ein hineingegebenes Thermoelement wurde das Auftreten von Effekten in Abhängigkeit von der Temperatur nach Wegnahme der Kühlung registriert. Der Falleninhalt schmolz bei -130° ; bei -20° entwichen durch einen Blasenähler einige Gasblasen, die mit dem Luftsauerstoff unter leichtem Knattern reagierten. Bei -10° setzte eine Reaktion unter Sieden des Falleninhalts ein. Das Sieden wurde bei 0° heftiger und verlief bei $+10^\circ$ stürmisch. Die entweichenden Gase, die wiederum durch ein Absperrventil (mit Wasser gefüllter Blasenähler) an die Luft gelangten, entzündeten sich, wobei die Flamme bis zur Falle, die das Reaktionsgut enthielt, zurückschlug. Das im Gasraum befindliche C_2Cl_2 zerfiel unter Rußabscheidung, der Falleninhalt erwärmte sich innerhalb einer Minute auf 60° . Als Reaktionsprodukte wurden C_2Cl_4 (Sdp. $120^\circ/760$ Torr), C_2Cl_6 und C_6Cl_6 festgestellt.

22) W. von E. DOERING und A. K. HOFFMANN, J. Amer. chem. Soc. 76, 6162 [1954].

23) J. Amer. chem. Soc. 71, 301 [1949].