

AURÉL UJHIDY, BARNABÁS BABOS, LÁSZLÓ MARKÓ  
und ALEXANDER MÜLLER

Versuche mit Nickelperoxyd, II<sup>1)</sup>

Über die isomeren Trichlortribromäthane

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität für Chemische Industrie,  
Veszprém, Ungarn

(Eingegangen am 28. Januar 1965)

Aus Gemischen von Bromoform mit Chloroform wurde durch Oxydation mit Nickel-,peroxid“ erstmalig 2.2.2-Trichlor-1.1.1-tribrom-äthan erhalten. Die in der Literatur unter dieser Bezeichnung registrierte Substanz ist nicht einheitlich.

Die Beobachtung von NAKAGAWA und Mitarbb.<sup>2)</sup>, daß Chloroform bei Siedetemperatur von Nickel-,peroxid“ zum Teil zu Hexachloräthan dehydriert wird, veranlaßte uns, diese Art der Dehydrierung auch zur Herstellung anderer Perhalogenäthane anzuwenden. Es sollte vor allem die Dehydrierung von Chloroform-Bromoform-Gemischen untersucht werden, da in der Literatur über die Trichlortribromäthane widersprechende Angaben zu finden sind.

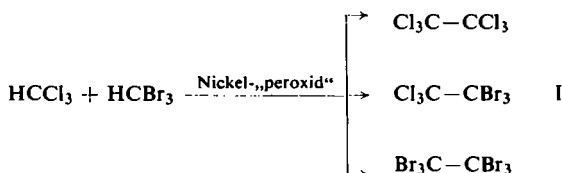
Zunächst wurde Bromoform in der von NAKAGAWA für Chloroform angegebenen Weise mit Nickel-,peroxid“ behandelt, wobei 23% Hexabromäthan gewonnen werden konnten. Man arbeitet zweckmäßig unter Ausschluß von Licht, um Bromabspaltungen zu vermeiden, die die Nickeloxide frühzeitig deaktivieren.

Die gleichzeitige Oxydation von Chloroform und Bromoform bei Lichtausschluß in Tetrachlorkohlenstoff bei Siedetemperatur ergab eine farblose kristalline Masse, deren Infrarotspektrum in Schwefelkohlenstoff auf die Anwesenheit von Hexachloräthan, Hexabromäthan, Tetrabromäthylen und einer vierten Verbindung hindeutete. Diese konnte infrarotspektroskopisch rein isoliert werden und hat die Summenformel  $C_2Cl_3Br_3$  sowie den Schmelzpunkt 233–236° (Zers.). Auf Grund der Zusammensetzung und der eindeutigen Darstellungsmethode betrachten wir diese Verbindung als 2.2.2-Trichlor-1.1.1-tribrom-äthan (I). Für diese Struktur spricht auch das Infrarotspektrum, das zwischen 900 und 400/cm drei Absorptionsbanden zeigt.  $Cl_3C-CBr_3$  (Symmetrie  $C_{3v}$ ) erfordert 4 Banden, von denen eine im Bereich unter 400/cm zu erwarten ist, der aber mit dem zur Verfügung stehenden Gerät nicht mehr erfaßt werden konnte.

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: A. UJHIDY, L. MARKÓ und B. BABOS, Tetrahedron Letters [London] 1963, 881.

<sup>2)</sup> K. NAKAGAWA, R. KONAKA und T. NAKATA, J. org. Chemistry 27, 1957 [1962].

Die gleichzeitige Oxydation von Chloroform und Bromoform mit Nickel-,peroxid“ kann also schematisch durch folgende Reaktionsgleichung dargestellt werden:



Die besten Ausbeuten an I wurden mit Chloroform-Überschuß (Molverhältnis  $\text{HCCl}_3 : \text{HCBBr}_3 = 5 : 1$ ) erreicht.

BEILSTEIN<sup>3)</sup> führt unter 2.2.2-Trichlor-1.1.1-tribrom-äthan eine Substanz an, die von dem eindeutig erhaltenen I sicher verschieden ist. In der dort angegebenen Abhandlung von YARDLEY<sup>4)</sup> ist anscheinend eine Arbeit von A. MOUNEYRAT<sup>5)</sup> irrtümlich zitiert.

A. BESSON<sup>6)</sup> hat 1894 beim Versuch, an Trichlorbromäthylen bei 100° unter Belichtung Brom anzulagern, ein Produkt vom Schmp. 178–180° (Zers.) und der Dichte 2.44 erhalten, dem er die Struktur  $\text{CBr}_2\text{Cl}-\text{CBrCl}_2$  (II) zuschrieb. MOUNEYRAT hat 1898 sym. Tetrachloräthan in Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Brom behandelt und ein Produkt  $\text{C}_2\text{Br}_3\text{Cl}_3$  erhalten, welches bei 235° sublimierte (unter bei 200° einsetzender Bromabgabe). Er formulierte dieses Produkt ebenfalls als  $\text{CBr}_2\text{Cl}-\text{CBrCl}_2$ . YARDLEY hat diese Substanz 1927 nach MOUNEYRAT wieder hergestellt, für sie die Dichte 3.03 ermittelt und behauptet, daß „... the belief expressed by Mouneyrat that the formula is  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CBr}_3$  is possibly justified...“. In der Arbeit von MOUNEYRAT finden wir aber keine solche Aussage, die Formulierung ist ganz eindeutig mit  $\text{CBr}_2\text{Cl} \cdot \text{CBrCl}_2$  angegeben.

Zur Klärung der Unstimmigkeiten wurden die Versuche von BESSON und MOUNEYRAT ebenfalls nachgearbeitet. Das nach BESSON dargestellte Produkt  $\text{C}_2\text{Br}_3\text{Cl}_3$  zeigte den Schmp. 196°, die Dichte 2.85 und wies im Spektralbereich 900–400/cm zehn Absorptionsbanden auf. Dieser Reichtum an Banden in dem Bereich der C–Br- und C–Cl-Valenzschwingungen steht in guter Übereinstimmung mit der Unsymmetrie der Halogenverteilung und weist möglicherweise auf zwei Rotationsisomere hin. Das nach MOUNEYRAT gewonnene Produkt zeigte ebenfalls ein Verhältnis  $\text{Br} : \text{Cl} = 1 : 1$ , ferner den Schmp. 205–206° und die Dichte 2.93. Nach seiner IR-Absorption ist aber dieses Produkt ein Gemisch von verschiedenen Perhalogenäthanen. So konnte die Anwesenheit von Hexachloräthan, Hexabromäthan, I und II auf Grund ihrer charakteristischen IR-Banden nachgewiesen werden; weitere Banden im 900–400/cm-Bereich deuten auf weitere Halogenverbindungen. Aus den Intensitäten der Banden konnte der Gehalt an I zu 18%, der an II zu 50% abgeschätzt werden. Nach vielfach beschriebenen Erfahrungen mit Aluminiumchlorid<sup>7)</sup> ist dieser Befund durchaus nicht überraschend. Auch aus 1.1.2-Trichlor-1.2-dibrom-äthan konnte bei dessen Behandlung mit Brom in Gegenwart von Aluminiumchlorid ein sehr ähnliches Gemisch mit dem Verhältnis  $\text{Br} : \text{Cl} = 1 : 1$  erhalten werden.

3) Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, II. Erg.-W., Bd. I, S. 65.

4) K. YARDLEY, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A, **118**, 449 [1929].

5) A. MOUNEYRAT, Bull. Soc. chim. France **15**, 500 [1898].

6) A. BESSON, Bull. Soc. chim. France **11**, 920 [1894].

7) C. A. THOMAS, Anhydrous Aluminium Chloride in Organic Chemistry, S. 778, Reinhold Publishing Corporation, New York 1941.

Somit haben wir I offensichtlich zum erstenmal erhalten. Die von BESSON beschriebene Verbindung gleicher Zusammensetzung ist auch auf Grund ihrer IR-Absorption 1.2.2-Trichlor-1.1.2-tribrom-äthan, während das von MOUNEYRAT beschriebene Material nicht einheitlich, sondern ein Gemisch von Hexahalogenäthanen verschiedener Halogenzusammensetzungen gewesen ist.

Zu Dank verpflichtet sind wir Herrn Dr. G. BOR für die Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Hexabromäthan*: 5.0 g (19.8 mMol) *Bromoform* in 50 ccm  $\text{CCl}_4$  wurden unter Ausschluß von direktem Licht mit 7.4 g schwarzem *Nickel-,peroxid* (hergestellt nach NAKAGAWA<sup>2</sup>), Gehalt an aktivem Sauerstoff 3.0 mg-Atom/g) auf dem Wasserbad 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Nickeloxid wurde dann abfiltriert und mit 10 ccm  $\text{CCl}_4$  nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate hinterließen beim Eindampfen farblose Kristalle, die aus Heptan mehrmals umkristallisiert wurden. Ausb. 1.15 g (23%, bez. auf eingesetztes Bromoform), Schmp. 208–210°.

$\text{C}_2\text{Br}_6$  (503.4) Ber. Br 95.2 Gef. Br 94.8

*2.2.2-Trichlor-1.1.1-tribrom-äthan (I)*: 25.2 g (100 mMol) *Bromoform* und 60.0 g (502 mMol) *Chloroform* in 300 ccm  $\text{CCl}_4$  wurden mit 120 g fein pulverisiertem schwarzem *Nickel-,peroxid* (Gehalt an aktivem Sauerstoff 4.1 mg-Atom/g) auf dem Wasserbad unter Ausschluß von direktem Licht 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde das Nickeloxid abfiltriert, mit 60 ccm  $\text{CCl}_4$  nachgewaschen, und die vereinigten Filtrate wurden zunächst bei Normaldruck, dann (zum vollständigen Entfernen des nicht umgesetzten Bromoforms) i. Vak. eingedampft. Das zurückbleibende farblose pulverige Produkt (31 g), Schmp. 198–202°, enthielt nach der infrarotspektroskopischen Analyse 21% *Hexachloräthan*, 22% *Hexabromäthan*, 1% *Tetrabromäthylen* und 56% I.

Das Produkt wurde nunmehr in 200 ccm  $\text{CCl}_4$  gelöst und mit einer Quarzlampe bestrahlt. Das durch Zersetzung des Hexabromäthans freigewordene Brom wurde wiederholt durch Waschen mit wäbr. Natronlauge entfernt. Das Lösungsmittel wurde nach Abklingen der Brombildung abdestilliert und der breiige Rückstand mit Wasserdampf so lange weiter destilliert, bis im Kühler ölige Tropfen zu beobachten waren. Der feste Rückstand wurde getrocknet, in 800 ccm  $\text{CCl}_4$  mit Aktivkohle behandelt, dann vom Lösungsmittel wieder befreit und zur Abtrennung von nicht flüchtigen Verunreinigungen bei 200°/5 Torr sublimiert. Das zu 86% reine Sublimat (12 g) wurde nunmehr aus Isooctan bis zu IR-spektroskopischer Reinheit wiederholt umkristallisiert. Ausb. 4.0 g I (11%, bez. auf Bromoform), Schmp. 233 bis 236° (teilw. Zers.). Die Substanz besitzt schwachen campherähnlichen Geruch.

IR-Spektrum: (in  $\text{CS}_2$ ) 957 (w), 821 (m), 707 (s), 625 (m)/cm.

$\text{C}_2\text{Br}_3\text{Cl}_3$  (370.2) Ber. Br 64.8 Cl 28.7 Gef. Br 64.5 Cl 28.8

*1.2.2-Trichlor-1.1.2-tribrom-äthan (II)*: 71.0 g (337 mMol) *Trichlorbromäthylen* in 100 ccm  $\text{CCl}_4$  und 55.0 g (344 mMol) *Brom* wurden bei Raumtemperatur 8 Stdn. mit einer Quarzlampe bestrahlt. Das hierbei allmählich ausfallende farblose kristalline Produkt (95 g) wurde nach Abfiltrieren zunächst aus  $\text{CCl}_4$ , dann bis zu spektroskopischer Reinheit aus Heptan wiederholt umkristallisiert. Ausb. 36 g (29%), Schmp. 196° (Zers.).

IR-Spektrum (in  $\text{CS}_2$ ): 957 (w), 836 (w), 819 (w), 790 (w-m), 756 (s), 725 (m), 712 (m), 696 (s), 661 (w), 624 (w-m), 606 (w-m), 595 (w, sh), 585 (vw)/cm.

$\text{C}_2\text{Br}_3\text{Cl}_3$  (370.2) Ber. Br 64.8 Cl 28.7 Gef. Br 63.6 Cl 28.6

*Die aluminiumchloridkatalysierte Bromierung des 1.1.2-Trichlor-1.2-dibrom-äthans:* In einem Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Thermometer wurden 29.1 g (100 mMol) 1.1.2-Trichlor-1.2-dibrom-äthan, 16 g (100 mMol) Brom und 6 g AlCl<sub>3</sub> 18 Stdn. auf 115° erhitzt. Nach Aufnehmen in CCl<sub>4</sub> wurde das Brom mit einem Luftstrom entfernt und nach Filtrieren und Reinigen mit Aktivkohle das Lösungsmittel abdestilliert. Als Rückstand blieben 22.5 g farblose Kristalle, Schmp. 202° (Zers.), gef. Br 58.6 Cl 26.0.

IR-Spektrum in CS<sub>2</sub> (in Klammern die Verbindung, der die betreffende Bande zuzuordnen ist): 821 (m, I); 781 (w, Hexachloräthan); 756 (s, II); 725 (w, II); 707 (s, I); 696 (s, II); 686 (m, ?); 657 (s, II + Hexabromäthan); 640 (w, ?); 625 (m-w, I + II); 606 (m, II); 596 (m, ?); 585 (vw, II); 577 (w, ?)/cm.

*Bei der aluminiumchloridkatalysierten Bromierung des sym. Tetrachloräthans* wurde die Vorschrift von MOUNEYRAT<sup>5)</sup> befolgt. Gef. Br 54.0 Cl 24.0.

In CS<sub>2</sub> zeigt die Substanz dieselben IR-Absorptionsbanden wie das aus Trichlordibromäthan hergestellte Produkt.

Die Infrarot-Absorptionsspektren wurden mit dem Gerät UR-10 der Fa. Carl Zeiss, Jena, aufgenommen. KBr- und NaCl-Prismen, Genauigkeit  $\pm 1/cm$ . Die Absorptionsbanden bei 957/cm sind der C—C-Valenzschwingung, die übrigen den Halogen-Kohlenstoff-Valenzschwingungen zuzuordnen. [35/65]