

Philip S. Skell, Edward J. Goldstein, Robert J. Petersen und Garth L. Tingey

Mono- und Polyradikale aus Halogenverbindungen; ein Gasphasen-Alkalimetall-Reaktor

Aus dem Whitmore Laboratory, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania

(Eingegangen am 24. August 1965)

■
Eine Apparatur zur Erzeugung von Mono- und Polyradikalen durch Abspaltung von Halogen aus Halogenverbindungen in der Gasphase durch Alkalimetall-Dampf wird beschrieben.

■
Unter allen bekannten Methoden zur Erzeugung von Radikalen ist nur die von *Beutler* und *Polanyi*¹⁾ 1925 beschriebene Natriumflammen-Diffusions-Methode genügend allgemein, um unter kontrollierten Bedingungen Mono-, Di-, Triradikale usw. sowie diese Typen nebeneinander erzeugen zu können. In den dreißiger Jahren wurde diese Methode häufig zur Bestimmung von Stoßausbeuten für eine große Zahl von Halogenverbindungen herangezogen²⁾.

Die Enthalogenierung durch Alkalimetalle in der Gasphase ist eine attraktive Methode zur Erzeugung von Mono- und Polyradikalen, denn die einzelnen Reaktionsschritte sind exotherm; man kann die Stoßausbeute (gebildete Radikale/Stöße) für ein bestimmtes Radikal oft zwischen 1 und 10^{-6} auswählen. Schließlich sind Störungen durch Lösungsmittel ausgeschaltet (Tab. 1).

Tab. 1. Reaktionsenthalpien und Stoßausbeuten für Radikalerzeugung in der Gasphase

	ΔH (kcal/Mol)	Stoßausbeute
$\text{CH}_3\text{F} + \text{Na} \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{NaF}$	~ 0	10^{-6}
$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Na} \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{NaCl}$	15	10^{-4}
$\text{CH}_3\text{Br} + \text{Na} \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{NaBr}$	19	$2 \cdot 10^{-2}$
$\text{CH}_3\text{J} + \text{Na} \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{NaJ}$	18	1
$\text{CCl}_4 + \text{Na} \rightarrow \cdot\text{CCl}_3 + \text{NaCl}$	30	$4 \cdot 10^{-2}$
$\text{BrCCl}_3 + \text{Na} \rightarrow \cdot\text{CCl}_3 + \text{NaBr}$	39	$1.3 \cdot 10^{-1}$

Polanyi und Mitarbb. machten Versuche mit überschüssigen Halogeniden und mit überschüssigem Alkalimetall^{3,4)}. Im letzteren Fall entstehen vorwiegend Polyradikale aus Poly-

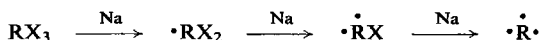
1) *H. Beutler* und *M. Polanyi*, *Naturwissenschaften* **13**, 711 (1925).

2) Literaturübersicht siehe *E. W. R. Steacie*, *Atomic and Free Radical Reactions*, Vol. I and II, Reinhold Publishing Corp., New York 1954. Siehe auch *M. Polanyi*, *Atomic Reactions*, Williams und Norgate, London 1932; *C. E. H. Bawn*, *Annu. Rep. Progr. Chem.* **39**, 36 (1942); *E. Warhurst*, *Quart. Rev. (chem. Soc., London)* **5**, 44 (1951).

3) *St. v. Bogdandy* und *M. Polanyi*, *Z. physik. Chem.* **1**, 21 (1928).

4) *C. E. H. Bawn* und *R. F. Hunter*, *Trans. Faraday Soc.* **30**, 519 (1934).

halogeniden, beim Arbeiten mit Halogenid-Überschuß dagegen bevorzugt halogenhaltige Radikale.



Trotz ihres Wertes für das Studium von Radikaleigenschaften hat diese Methode nur wenig Beachtung gefunden. Ein Beispiel aus jüngerer Zeit für die erfolgreiche Anwendung sind die Untersuchungen von *Palmer* und *Miller*⁵⁾, die aus CCl_4 und Kaliumdampf hochangeregtes C_2 erzeugten, gebildet durch primäre Enthalogenerung von CCl_4 und nachfolgende Radikal-kondensation in mehreren Schritten.

Mehrere charakteristische Eigenschaften schränken die Anwendbarkeit des Diffusionssystems von *Polanyi* ein:

1. Die Konzentration der Natriumatome in der Gasphase ist durch den Dampfdruck des Metalls begrenzt. Der Dampfdruck von 0.0017 Torr bei 250° ergibt z. B. eine Natriumkonzentration von $0.21 \cdot 10^{-8}$ g-Atom/l. Für die Bildung von 1 Mol C_2H_6 aus 2 Mol CH_3X wären also 10^9 l Trägergas erforderlich.

2. Die Primärprodukte der Radikal-Radikal-Reaktionen sind gewöhnlich durch die Reaktionswärme thermisch so stark angeregt, daß sie großenteils zerfallen, wenn nicht eine wirksame Energieabgabe durch Stoß stattfindet. Die Druckgrenze beim Arbeiten mit Apparaten nach *Polanyi* scheint 10 Torr zu sein; dies ist oft zu niedrig für eine wirksame Desaktivierung.

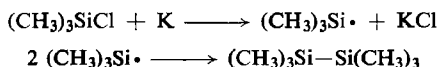
Diese beiden Nachteile werden mit dem hier beschriebenen Verfahren vermieden. Um das Volumen des Trägergases zu verkleinern, bedienen wir uns der Rücksättigung des Gases in der Reaktionszone. Das Einsprühen von flüssigem Alkalimetall in die Reaktionszone als feiner Nebel erwies sich als beste Methode; die große Oberfläche sichert eine hohe Verdampfungsgeschwindigkeit des Metalles.

Mit der im Versuchsteil beschriebenen und abgebildeten Apparatur wurden bei 275° Monoradikale mit einem Umsatz von 0.24 Mol/l·Min. erzeugt. Wir erreichten eine vollständige Enthalogenerung von Dihalogeniden bei Umsetzungen, in denen die Dihalogenid-Konzentration 10^3 mal so groß war wie die Gleichgewichtskonzentration des Alkalimetalldampfes. Mit diesem Sprüh-Sättigungs-System kann man in der Reaktionszone sowohl mit ruhendem als auch strömendem Trägergas arbeiten sowie bei Drucken von einigen Torr bis zu einer Atmosphäre, wobei die Grenzen gegenwärtig nur durch die Art der Glaskonstruktion der Reaktionszone gesetzt sind. Bei einem Gasdruck von 200 Torr und einer Strömungsgeschwindigkeit von 1.9 l/Min. (Normalbedingungen) beträgt die Verweilzeit in der Reaktionszone etwa 2 Sekunden.

Das System arbeitet mit ziemlicher Alkalimetall-Vergeudung, was sich aber un-schwer beheben ließe. Bessere Dosierung der Reaktionspartner oder Führen des un-verbrauchten Alkalimetalls im Kreislauf würden eine bessere Nutzung des Alkali-metalls sichern. Da jedoch im Laboratorium der Metallpreis keine so entscheidende Rolle spielt, haben wir das unverbrauchte Metall verworfen. Die beim Versprühen entstehenden Alkalimetalltröpfchen sorgen durch eine Erhöhung der Wärmekapazität für eine rasche Abführung der Reaktionswärme.

⁵⁾ *H. B. Palmer* und *W. J. Miller*, *J. chem. Physics* **38**, 278 (1963).

Die Kapazität unserer Apparatur haben wir sicher noch nicht voll ausgenutzt, aber der bisher größte Versuch zeigt deren Brauchbarkeit: Bei 275° und einem Trägergasdruck von 200 Torr wurde innerhalb von 22 Minuten 1 Mol Trimethylchlorsilan in 0.37 Mol (73 %) Hexamethyldisilan umgewandelt.



Vergleichsweise wurden in dem von *Polanyi* und Mitarbb.⁶⁾ beschriebenen System in jeweils 2¹/₂ Std. bei 260° und 7 Torr 5 · 10⁻⁴ Mol C₂H₅Br und in jüngerer Zeit⁷⁾ 1.4 · 10⁻³ Mol CF₃J bei 295° umgesetzt.

Unsere Apparatur wurde bereits zur Erzeugung einer Anzahl Mono- und Diradikale (1.1-, 1.3-, 1.4-, 1.5- und 1.6-) verwendet. Vorläufige Mitteilungen berichten über (CH₃)₂Si⁸⁾ und Tetramethylcyclobutadien⁹⁾.

Den folgenden Stellen danken wir für finanzielle Unterstützung: 1) *The National Science Foundation*, 2) Stipendium an G. L. T.: *Allied Chemical Company* und *National Science Foundation*, 3) Stipendium an R. J. P.: *Esso Research and Engineering Company* und *National Science Foundation*. Für Ratschläge und Kritik bei der Konstruktion des Hochdrucksystems danken wir Herrn Prof. *G. L. Fleming*.

Beschreibung der Versuche

Apparatur (Abbild.): Die bei Raumtemperatur flüssige *Natrium-Kalium-Legierung* (1:1) wird unter 25–30 at Stickstoff durch eine Ölbrenner-Düse mit Weitwinkelkonus gedrückt, der auf 1.9 l Durchfluß pro Stde. eingestellt ist. Das Vorrats- und Zuliefersystem für die Legierung besteht aus rostfreiem Stahl mit einem großen Sicherheitsfaktor. Die Legierung wird mit 50–100 ccm/Min. in die aus Glas bestehende Reaktionszone E gedrückt. Durch ein vorgeheiztes Einlaßrohr D in Verbindung mit einem Schnellverdampfer B gelangen Trägergas und Alkylhalogenide in den Reaktionsraum, der durch einen Heizmantel P auf erhöhter Temperatur gehalten wird. Ein großer Kolben R am unteren Ende der Reaktionszone nimmt überschüss. Alkalimetall auf. Gasförmige Produkte strömen durch diesen geheizten Kolben in Tieftemperatur-Kühlfallen. Ein Einbruch von Luft in die Apparatur kann zu Peroxiden führen und bedeutet Explosionsgefahr. Diese Gefahr wird durch Silikon-Manschetten an den konischen Normalschliffen und einen zusätzlichen Überzug mit Silikongummi bei Glasverbindungen, die Temperaturbelastungen ausgesetzt sind, vermieden.

Hexamethyldisilan: In den Schnellverdampfer B wurden durch die Bürette A (s. Abbild.) 112 g (1.04 Mol) *Trimethylchlorsilan* gefüllt. Temperaturen: Schnellverdampfer 170°, Einlaßrohr D und Reaktionszone E 275°, Heizblock F mit der Legierung 266°. Während der Reaktion wurde ein Druck von 200 Torr aufrechterhalten, mit einer Helium-Strömungsgeschwindigkeit von 2 l/Min. (Normalbedd.). Die in den Tiefkühlfallen gesammelten Produkte wurden über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen fraktioniert. Durch gaschromatographische Kontrolle aller Fraktio-

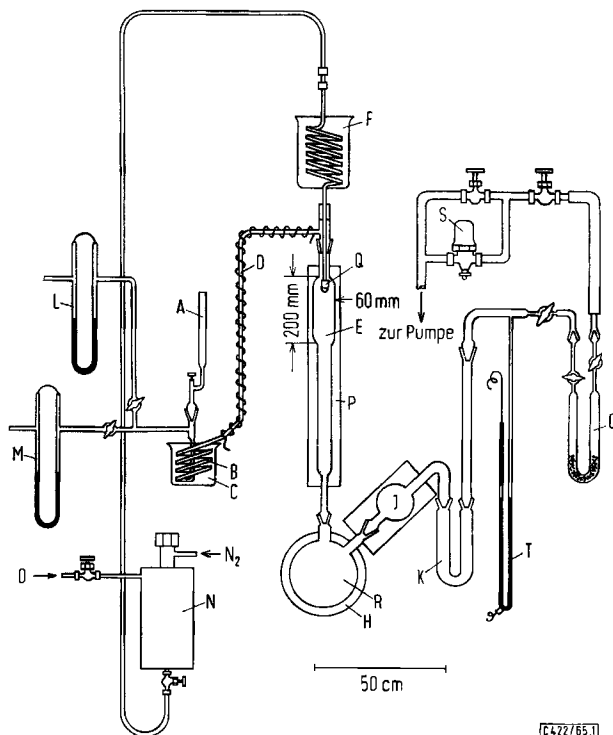
⁶⁾ *E. Horn, M. Polanyi* und *D. W. G. Style*, *Trans. Faraday Soc.* **30**, 159 (1934).

⁷⁾ *J. W. Hodgins* und *R. L. Haines*, *Canad. J. Chem.* **30**, 473 (1952).

⁸⁾ *P. S. Skell* und *E. J. Goldstein*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1442 (1964).

⁹⁾ *P. S. Skell* und *R. J. Petersen*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 2530 (1964).

nen errechnete sich die Gesamtausbeute an Hexamethyldisilan zu 55 g (73%); 29.7 g (0.27 Mol) Ausgangsmaterial wurden zurückgewonnen. Eine reine Hexamethyldisilan-Fraktion zeigte $S_{dp.750} 111^\circ$, $n_D^{25} 1.4260$, $m/e 146$. Das IR-Spektrum stimmte mit dem von authent. Material¹⁰⁾ überein.



[C427/65.1]

Apparatur zur Erzeugung von Mono- und Polyradikalen in der Gasphase.

A Bürette, B Schnellverdampfer, C Ölbad, D Beheiztes Einlaßrohr, E Reaktionszone, F Heizblock, G Kühlfalle für niedrigsiedende Reaktionsprodukte, H Heizmantel, J Erhitzte Falle mit Glaswollefilter, K Falle für hochsiedende Produkte, L Kapillarströmungsmesser für gasförmige Reaktionspartner, M Kapillarströmungsmesser für Trägergas, N Druckgefäß für Legierungsvorrat, O Zum Vorratstank für die Legierung, P Heizmantel, Q Sprühdüse, R Kolben zur Aufnahme nicht verbrauchter Legierung, S Reduzierventil, T Quecksilbermanometer (zur Kontrolle für das Reduzierventil)

Anhang

Der Dampfdruck des benutzten NaK bei den in dieser Arbeit angewendeten Temperaturen findet sich bisher nicht beschrieben. Da das Raoult'sche Gesetz bei höheren Temperaturen innerhalb des experimentellen Fehlers gilt¹¹⁾, lassen sich im vorliegenden Fall die Dampfdrucke mit vernünftiger Näherung berechnen (Tab. 2).

¹⁰⁾ C. C. Cerato, J. L. Lauer und H. C. Beachel, J. chem. Physics **22**, 1 (1954).

¹¹⁾ Liquids Metal Handbook, Sodium-NaK Supplement, S. 38, Atomic Energy Commission and Department of Navy, Washington, D. C. 1955.

Wir berechneten mit Hilfe des Raoult'schen Gesetzes auch den Prozentgehalt an K im Alkali-metall Dampf. Unter der Voraussetzung idealer Verdampfung aus der NaK-Oberfläche ergibt sich, daß der Dampf praktisch nur aus Kalium besteht. Bei niedrigen Temperaturen ist das Kalium im Dampf fast vollständig atomar; die Dissoziationswerte betragen bei 227° 99.8% und bei 327° 99.2%¹²⁾.

Tab. 2. Berechnete Dampfdrucke der eutektischen Natrium-Kalium-Legierung

Temp.	Na (at) ¹¹⁾	K (at) ¹¹⁾	NaK (Torr)	% K
127°	$1.47 \cdot 10^{-9}$	$1.61 \cdot 10^{-7}$	0.000082	99.7
227°	$7.82 \cdot 10^{-7}$	$2.79 \cdot 10^{-5}$	0.0144	98.5
327°	$4.95 \cdot 10^{-5}$	$8.36 \cdot 10^{-4}$	0.436	97.3

¹²⁾ A. R. Gordon, J. chem. Physics 4, 100 (1936).