

Blitzthermolyse organischer Verbindungen, 5¹⁾

Eine Apparatur zur Blitzthermolyse

Günther Seybold* und Ulrich Jersak

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlst. 23, D-8000 München 2*)

Eingegangen am 24. Juni 1976

Der Bau und der Betrieb einer Blitzthermolyseapparatur aus Glas wird beschrieben, die die folgenden Vorteile besitzt: 1. leicht zu bauen, 2. Betrieb bei unterschiedlichen Kontaktzeiten möglich, 3. geringer Abstand zwischen Kühlfinger und Heizzone, 4. durch drehbaren Kühlfinger für Substanzmengen bis zu 10 g geeignet.

Flash-Thermolysis of Organic Compounds, 5¹⁾

A Flash-Thermolysis-Apparatus

The construction and operation of a flash-thermolysis-apparatus – built of glass – is described, which has the following advantages: 1. easy to build, 2. can be run with different residence times, 3. small distance between cold finger and hot zone, 4. suited for amounts up to 10 g by means of a rotatable cold finger.

A. Einleitung

Die Blitzthermolyse eröffnet dem Chemiker einen Weg zur direkten Untersuchung von instabilen Zwischenstufen, die bis jetzt nur indirekt nachweisbar waren, und ermöglicht darüber hinaus die Herstellung hochreaktiver, für die Synthese wichtiger Zwischenprodukte in präparativen Mengen. Es überrascht deshalb nicht, daß sich immer mehr Arbeitsgruppen dieser Technik bedienen²⁾.

Entscheidend für den Erfolg bei der Anwendung dieser Methode ist die benutzte Apparatur. Die in der Literatur beschriebenen Apparaturen haben den Nachteil, daß sie entweder nur sehr schwierig nachzubauen sind³⁻⁴⁾, sich nur bedingt zur Isolierung thermisch sehr empfindlicher Produkte eignen⁵⁻⁶⁾, oder daß ihre Anwendung auf be-

*¹⁾ Anforderung von Sonderdrucken bei G. S., BASF-Aktiengesellschaft, Farbenforschung, D-6700 Ludwigshafen/Rhein.

¹⁾ 4. Mitteil.: G. Seybold und Ch. Heibl, Chem. Ber. 110, 1225 (1977), vorstehend.

²⁾ Übersichten: E. Hedaya, Acc. Chem. Res. 2, 367 (1969); P. de Mayo, Endeavour 31, 135 (1972). G. Seybold, Angew. Chem. 89, (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, (1977), im Druck.

³⁾ E. Hedaya und D. McNeil, J. Am. Chem. Soc. 89, 4213 (1967).

⁴⁾ J. F. King, P. de Mayo, C. L. McIntosh, K. Piers und D. J. H. Smith, Can. J. Chem. 48, 3704 (1970).

⁵⁾ D. J. Anderson, D. C. Horwell, E. Stanton, T. L. Gilchrist und C. W. Rees, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1972, 1317.

⁶⁾ J. A. Oliver und P. A. Ongley, Chem. Ind. (London) 1965, 1024.

stimmte Substanzgruppen⁷⁾ oder Untersuchungsmethoden⁸⁾ beschränkt ist. Die von uns entwickelte Apparatur eignet sich sowohl für präparative als auch für mechanistische Untersuchungen und hat den Vorteil, daß die Kontaktzeiten in definierter Weise variiert werden können. Sie kann von jedem geschickten Glasbläser nachgebaut werden, ist aber auch kommerziell erhältlich⁹⁾. Bei der Herstellung und Charakterisierung von Heterocyclobutadienen¹⁰⁾, Benzinen¹¹⁾ und Thioketenen^{1, 12, 13)} hat sie sich besonders bewährt.

B. Zum Wesen der Blitzthermololyse

Die Blitzthermololyse ist eine spezielle Form der Gasphasenthermololyse; sie ist durch drei wesentliche Punkte charakterisiert:

1. Die zu pyrolysierende Verbindung verweilt nur ganz kurze Zeit in der Heizzone, normalerweise in der Größenordnung von 10^{-3} bis 10^{-1} s. Die Zeit, während der sich ein Molekül in der Heizzone befindet, wird Kontakt- oder Verweilzeit genannt. Wegen der kurzen Kontaktzeiten spricht man auch von Kurzzeitpyrolyse.

2. Die Blitzthermololyse wird bei so niedrigen Stationärkonzentrationen der zu pyrolysierenden Verbindung durchgeführt, daß Reaktionen zwischen Spaltprodukten ausgeschlossen sind. Im Gegensatz zu „normalen“ Gasphasenthermololysen kommen deshalb Dimerisierungs-, Polymerisierungs- und Kettenreaktionen kaum vor. Sehr rasch ablaufende monomolekulare Folgereaktionen können dagegen stattfinden.

3. Unmittelbar nach dem Erhitzen wird das Pyrolysat auf sehr tiefe Temperaturen (-196°C) abgeschreckt und damit weiteren Reaktionen entzogen.

Die kurze Kontaktzeit und die niedrigen Stationärkonzentrationen erreicht man dadurch, daß die zu pyrolysierende Substanz durch ein beheiztes Rohr strömt und unmittelbar nach Passieren der Heizzone auf eine gekühlte Fläche auftrifft. Strömungen können auf zwei Arten erzeugt werden:

a) Man arbeitet im Hochvakuum und bringt die Substanz im Zuge einer Molekulardestillation in den Reaktor ein. In diesem Fall hat man es mit molekularen Strömungen zu tun¹⁴⁾. Nach Arbeiten von *Knudsen*¹⁵⁾ ist bei Drücken $< 10^{-3}$ Torr die Kontaktzeit abhängig von der Temperatur und der Geometrie des Reaktors, dagegen unabhängig vom Druck und von der Eingabegeschwindigkeit. Sie läßt sich nach Formeln, die *Knudsen* angegeben hat, leicht berechnen^{14, 15)}. Für die hier beschriebene Apparatur liegen die Kontaktzeiten zwischen 10^{-3} und 10^{-1} s. Sie können durch Verwendung von Pyrolyse- rohren verschiedener Durchmesser in definierter Weise verändert werden.

b) Die zu pyrolysierende Verbindung kann auch mit Hilfe eines Inertgasstroms in den Reaktor eingebracht werden. Die Kontaktzeiten lassen sich im Bereich laminarer Strö-

⁷⁾ U. E. Wiersum und T. Nieuwenhuis, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2581.

⁸⁾ D. M. Golden, G. N. Spokes und S. W. Benson, *Angew. Chem.* **85**, 602 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 534 (1973).

⁹⁾ Otto Fritz GmbH (Normag®), Feldstr. 1, D-6238 Hofheim.

¹⁰⁾ G. Seybold, U. Jersak und R. Gompper, *Angew. Chem.* **85**, 918 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 847 (1973).

¹¹⁾ G. Seybold, unveröffentlichte Ergebnisse 1972–1973.

¹²⁾ G. Seybold, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 555.

¹³⁾ G. Seybold und Ch. Heibl, *Angew. Chem.* **87**, 171 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 248 (1975).

¹⁴⁾ S. Dushman und J. M. Lafferty, *Scientific Foundations of Vacuum Technique*, 2. Aufl., Wiley, New York 1962.

¹⁵⁾ M. Knudsen, *Ann. Phys.* **28**, 75, 999 (1909).

mungen mit Hilfe des Poiseuelleschen Strömungsgesetzes berechnen¹⁴⁾. Diese Form der Blitzthermolyse eignet sich besonders für schwer sublimierbare, wenig flüchtige Verbindungen.

Die hier beschriebene Apparatur eignet sich für beide Durchführungsarten der Blitzthermolyse.

C. Beschreibung der Apparatur

Entsprechend dem in drei Verfahrensschritten ablaufenden Pyrolysevorgang, nämlich 1. Eingeben der Substanz in die Pyrolyseapparatur, 2. Pyrolyse der Substanz in der Heizzone, 3. Abschrecken und Kondensieren der Pyrolyseprodukte muß eine Pyrolyseapparatur die drei Apparateile 1. Probeneinlaß, 2. Pyrolyserohr, 3. Kühl- bzw. Kondensationsbereich aufweisen. Die hier beschriebene Pyrolyseapparatur wird aus dem Probeneinlaß, dem Pyrolysenrohr und dem Kühlbereich in der Weise zusammengebaut, daß diese drei Apparateile mit Hilfe eines „Gerüsts“ (im folgenden kurz als Dewar bezeichnet) über Normschliffverbindungen (NS) in der richtigen Geometrie zusammengefügt werden.

Als Hähne wurden neben Pumpenhähnen bevorzugt Sackhähne eingesetzt. Die gesamte Apparatur besteht aus Duranglas mit Ausnahme der Pyrolyserohre, die aus Quarz hergestellt wurden. Im folgenden werden die Einzelteile der Apparatur näher beschrieben.

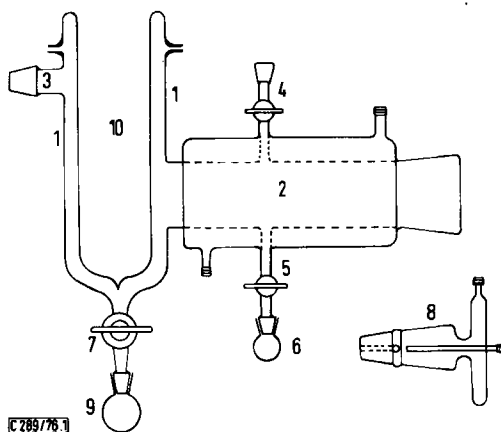


Abb. 1

Dewar

Der Dewar (Abb. 1) besteht aus dem eigentlichen Dewargefäß 1 (der Übersichtlichkeit halber wurde der silberspiegelte Hochvakuummantel in der Abbildung weggelassen) und dem ummantelten Rohr 2. Die lichte Weite des Dewargefäßes 1 beträgt 80 mm. Kurz unterhalb des oberen Randes des Dewargefäßes 1 ist ein Rohrstück 3 eingeschmolzen, das in einem Kernschliff NS 45 endet; über diesen Schliff wird die Verbindung zum Vakuum-Pumpstand hergestellt. Das Rohr 2 (Innendurchmesser 68 mm, Länge einschließlich Kegelschliffhülse 270 mm) ist diagonal zu Rohr 3 in der unteren Hälfte des Dewargefäßes 1 angeschmolzen. Das Dewargefäß 1 und die Rohre 2 bzw. 3 haben zueinander Winkel von 90°. Das freie Ende von Rohr 2 ist mit einer Kegelschliffhülse NS 71 versehen;

über diesen Schliff wird das Probeneinlaßsystem angeschlossen. Das Rohr 2 ist von einem Kühlmantel umgeben. Durch den Kühlmantel sind die beiden sich gegenüberliegenden, parallel zum Dewargefäß 1 angeschmolzenen Rohrstücke 4 und 5 hindurchgeführt, die mit Hähnen verschließbar sind. Über das Rohr 4 wird ein Manometer angeschlossen; durch das Rohr 5 werden im Bedarfsfall Reagentien bzw. Lösungsmittel aus dem Vorratsgefäß 6 in das System eingeschleust.

Das Dewargefäß 1 verjüngt sich am unteren Ende und mündet dann in den Hahn 7. Das Hahnkücken 8 des Hahnes 7 ist kühlbar und weist eine Bohrung von 12 mm Durchmesser auf. Über 7 wird die Verbindung zur Vorlage 9 hergestellt. Das Dewargefäß 1 endet am oberen Teil in einem Planschliff.

Der Kühl- bzw. Kondensationsbereich ist als zylindrischer Kühlfinger 10 ausgebildet. Der Kühlfinger endet an seinem oberen Teil ebenfalls in einem Planschliff. Über den Planschliff sind Kühlfinger 10 und Dewargefäß 1 gegeneinander drehbar. Der Kühlfinger 10 hat einen Durchmesser von ca. 60 mm und eine Länge von ca. 400 mm. Am unteren Ende ist er zu einer Abtropfspitze ausgezogen.

Pyrolysenrohr

Als Pyrolysenrohre wurden Quarzrohre verwendet, die am einen Ende mit einem Kernschliff NS 19 11 versehen sind. Über den Schliff 11 werden die Pyrolysenrohre mit dem Probeneinlaß verbunden (Abb. 2). Wir verwendeten einen Satz von Quarzrohren, deren lichte Weiten zwischen 6 mm und 20 mm lagen. Bei einer Länge von 125 mm beträgt der Abstand zwischen dem Ende der Pyrolysenrohre und dem Kühlfinger 10 ca. 25 mm. Da von der Geometrie eines Pyrolysenrohres in definierter Weise die Kontaktzeiten abhängen, können diese durch die leichte Austauschbarkeit der Pyrolysenrohre bequem verändert werden. Die Pyrolysenrohre wurden elektrisch beheizt. Dazu wurden die Quarzrohre mit einem 0,7 mm starken, durch Quarzfaserschlauch¹⁶⁾ isolierten Nickel-Chrom-Heizdraht¹⁷⁾ so dicht als möglich umwickelt. Die umwickelte Rohrzone war ca. 100 mm lang. Zur Verringerung der Wärmeabstrahlung nach außen wurde entweder über die Heizwicklung ein passendes Quarzrohr 12 geschoben, oder das Pyrolyserohr wurde mehrfach mit einem Quarzfaserband¹⁶⁾ umhüllt.

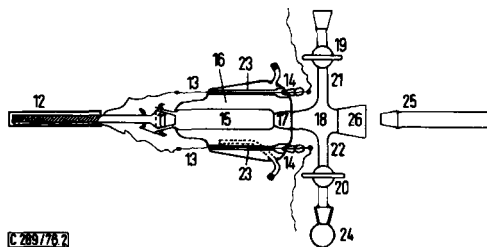


Abb. 2

Die Enden des Heizdrahtes wurden mittels zweier Lüsterklemmen aus V4A mit den Elektroden 13 verbunden. Die ca. 2 mm starken Elektroden bestanden aus einer speziellen

¹⁶⁾ Handelsbezeichnung: Refrasil. Hersteller: The Chemical and Insulating Co Ltd., Darlington, England.

¹⁷⁾ Handelsbezeichnung: Vacromium 8020. Vertrieb: Vakuumschmelze GmbH, D-6450 Hanau.

Legierung¹⁸⁾ und waren in Kernschliffe NS 10¹⁹⁾ 14 eingeschmolzen. Diese Art der Stromzuführung für die Heizwicklung zeichnet sich durch absolute Vakuumdichtigkeit und unkomplizierte Demontage bei der Reinigung aus. Die Stromversorgung der Heizwicklung erfolgte durch einen kommerziell erhältlichen Regeltransformator. Stromstärke und Spannung wurden durch Anzeigeinstrumente überwacht. Zur Temperaturbestimmung führte man über den Schliff 26 ein ca. 3 mm starkes, einseitig geschlossenes Quarzrohr ein, das über die gesamte Länge der Heizzone reichte. Unter Pyrolysenbedingungen wurde nun mit einem Thermolement die Temperatur im Innern dieses Rohres in Abhängigkeit von der elektrischen Leistungsaufnahme der Heizwicklung bestimmt. Mit Hilfe der dabei gewonnenen Eichkurve konnten während der Pyrolysen die Temperaturen im Innern des Pyrolysenrohres angegeben werden. Zur Erreichung einer Temperatur von 500°C in einem Pyrolysenrohr von 10 mm Durchmesser waren etwa 100 Watt Heizleistung erforderlich. Bei Temperaturen über 700°C mußte das Pyrolysenrohr besonders wirkungsvoll isoliert werden, um die durch Wärmeabstrahlung hervorgerufenen Temperaturdifferenzen innerhalb des Rohres 2 in Grenzen zu halten.

Probeneinlaß

Der Probeneinlaß läßt sich in zwei Bereiche unterteilen: in den als Sublimationsrohr 15 bezeichneten vorderen Teil, der von einem Temperiermantel 16 umgeben ist und von der Kegelschliffhülse NS 19 11 bis zur Kegelschliffhülse NS 19 17 reicht (Länge einschließlich Schliffe ca. 166 mm), und in einen hinteren Teil 18, an den die jeweils durch einen Hahn 19 bzw. 20 verschließbaren Rohrstücke 21 und 22 angeschmolzen sind; der hintere Teil 18 endet in einer Kegelschliffhülse NS 29 26. In den Temperiermantel 16 sind zwei Glasrohre 23 als Durchführungen für die Elektroden 13 eingeschmolzen. Die Rohre 23 sind an dem in Abb. 2 rechten Ende als Kegelschliffhülsen NS 10 14 ausgebildet. Die Außenseite des Temperiermantels 16 ist als Kernschliff NS 71 ausgeführt; über den Schliff NS 71 wird der Probeneinlaß mit dem Dewar zusammengebaut. Die Verbindung zwischen Probeneinlaß und Pyrolysenrohr erfolgt über den Schliff 11. Durch das Rohr 21 kann im Bedarfsfall mittels eines Dosierventils²⁰⁾ Inertgas eingeleitet werden. Durch das Rohr 22 werden aus dem Vorratsgefäß 24 Substanzen, die bei Raumtemperatur hinreichend flüchtig sind, langsam in die Apparatur eindestilliert. Schwerer flüchtige Ausgangsprodukte werden in das Sublimationsrohr 15 gegeben. Um zu gewährleisten, daß diese Stoffe beim Pyrolysieren nicht bevorzugt in den ungeheizten rückwärtigen Teil 18 des Probeneinlasses sublimieren, wird der Hülsenschliff 17 durch den verlängerten Kernschliff 25 verschlossen.

D. Vakuumpumpstand

Sowohl für die Blitzthermolyse im Hochvakuum als auch für die Blitzthermolyse im Inertgasstrom ist ein leistungsfähiges Pumpensystem notwendig. Wir verwendeten einen selbstgebauten Hochvakuumumpstand mit Ölrotationspumpe²¹⁾ und Öldiffusionspumpe²²⁾ und mit einem Baffle, das mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde. Die Saugleistung dieser Kombination betrug etwa 80 Liter/s. Unmittelbar an der Diffusions-

¹⁸⁾ Handelsbezeichnung: Vacon 10. Hersteller: Degussa, D-6000 Frankfurt am Main.

¹⁹⁾ Aus Schottglas 8243. Hersteller: Glaswerke Schott, D-6500 Mainz.

²⁰⁾ Typ D 123011. Hersteller: Edwards Hochvakuum GmbH, D-6000 Frankfurt am Main.

²¹⁾ Typ GRD 1. Hersteller: AEI Scientific Apparatus Ltd., Manchester, England.

²²⁾ Typ 033 C. Hersteller: AEI Scientific Apparatus Ltd., Manchester, England.

pumpe wurde der Druck mit Hilfe eines Ionisationsmanometers²³⁾ gemessen. Es wurden Drücke bis zu 10^{-7} Torr erreicht; während der Pyrolysen sank der Druck auf 10^{-4} bis 10^{-6} Torr. Der Pumpstand war über einen groß dimensionierten Pumpenhahn und zwei mit flüssigem Stickstoff befüllte Kühlfallen mit der Pyrolysenapparatur verbunden. An der Apparatur konnte der Druck mit Hilfe eines einfachen Ionisationsmanometers²⁴⁾ und im oberen Druckbereich mit einem Wärmeleitfähigkeitsmanometer²⁵⁾ gemessen werden. Drücke der geschilderten Größenordnung konnten nur erreicht werden, wenn die Apparatur stets sorgfältig gereinigt war und ständig unter Vakuum stand. Zum Fetten der Schiffe wurden Apiezonfette M und H verwendet.

E. Beschreibung der Arbeitsweise²⁶⁾

Pyrolyse

Bei Verbindungen, die i. Hochvak. bei Raumtemp. flüchtig waren, wurde wie folgt verfahren: die abgewogene Menge der zu pyrolysierenden Substanz (1–10 g) wurde im Vorratsgefäß 24, die etwa 10fache Menge Lösungsmittel im Vorratsgefäß 6 mit flüssigem Stickstoff abgekühlt, sorgfältig entgast und schließlich auf -196°C gekühlt. Während des Entgasens wurde die Pyrolysenapparatur evakuiert, der Kühlfinger 10 mit flüssigem Stickstoff befüllt, das Pyrolysenrohr beheizt und der Kühlmantel des Rohres 2 mit Wasser gekühlt. Nach ca. 30 min wurde mit der Pyrolyse begonnen. Dazu wurde zunächst die Temp. des Lösungsmittel-Vorratsgefäßes 6 so weit erhöht, daß sich auf der Oberfläche des Kühlfingers 10 ein dünner Lösungsmittelfilm bildete. Nun brachte man das Vorratsgefäß 24 auf eine Temperatur, bei der die zu pyrolysierende Substanz langsam und kontinuierlich über 15 in das Pyrolysenrohr destillierte. Im Regelfall wurde 1 g Substanz in 4–5 h pyrolysiert. Die Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels in 6 wurde mittels einer Kühlmischung so reguliert, daß vom Beginn bis zum Ende der Pyrolyse auf dem Kühlfinger 10 stets ein Überschuß an Lösungsmittel vorhanden war. Durch Drehen des Kühlfingers 10 wurde das Pyrolysat gleichmäßig auf die zur Verfügung stehende Kühlfläche verteilt.

Substanzen, die bei Raumtemperatur nicht genügend flüchtig waren, wurden in das Sublimationsrohr 15 eingebracht, das mit dem Kernschliff 25 verschlossen wurde. Mit Hilfe eines Thermostaten wurde durch den Temperiermantel 16 eine Heizflüssigkeit gepumpt und dadurch die Substanzprobe auf eine Temperatur gebracht, bei der ein genügend großer Substanzfluß in das Pyrolysenrohr stattfand (1 g/4–5 h). Auch hier wurde während der Pyrolyse aus dem Vorratsgefäß 6 ein Lösungsmittel in die Apparatur eingebracht. Auf diese Weise konnten Substanzen pyrolysiert werden, die bei Temperaturen bis zu 120°C i. Hochvak. flüchtig waren. Für schwerer flüchtige Substanzen wurde eine modifizierte Apparatur verwendet¹⁾.

Isolierung des Pyrolysats

Nach Beendigung der Pyrolyse wurde die Verbindung vom Pumpstand zur Pyrolysenapparatur unterbrochen und das Hahnküken 8 mit einem Kryostaten auf -80°C abgekühlt. Die Vorlage 9 wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Jetzt wurde ein Teil des flüssigen Stickstoffs aus dem Kühlfinger 10 entfernt und unter Rühren langsam Methanol zugefügt, bis im Kühlfinger 10 die Schmelztemperatur des mit Lösungsmittel verdünnten Pyrolysats erreicht war; der aufkonden-

²³⁾ Typ VH 25 mit Anzeigeelement VC 10. Hersteller: AEI Scientific Apparatus Ltd., Manchester, England.

²⁴⁾ Typ 29 D 15. Hersteller: AEI Scientific Apparatus Ltd., Manchester, England. Angeschmolzen an einen Kernschliff NS 14.

²⁵⁾ Typ V 324 A. Hersteller: AEI Scientific Apparatus Ltd., Manchester, England.

²⁶⁾ Die Apparatur wurde aus Sicherheitsgründen stets hinter einem Schutzgitter betrieben.

sierte Belag schmolz und tropfte vom Kühlfinger 10 über die Abtropfspitze in die Vorlage 9. Als Vorlage wurden meistens Schlenckrohre verwendet; dadurch konnte die erhaltene Pyrolysatlösung unter Inertgas gehandhabt werden. Als Lösungsmittel dienten vorzugsweise Methylchlorid, Frigene, aber auch Schwefeldioxid, Dimethylamin, Alkohole, Ether u. ä. War das Pyrolysat als Flüssigkeit stabil, dann konnte auf ein Lösungsmittel ganz verzichtet werden.

Herrn Prof. Dr. *R. Gompper* sei für die stete Förderung dieser Arbeit gedankt. Besonderen Dank schulden wir Herrn Dr. *P. Fritz*, Fa. Otto Fritz GmbH, Hofheim, für wertvolle Ratschläge und die fruchtbare Zusammenarbeit.

[289/76]
