

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg/Pr.

Pyrogene Kohlenwasserstoffsynthesen im Abschreckrohr, II

Von Robert Schwarz und Dietrich Pflugmacher

(Eingegangen am 23. Januar 1941)

In unserer ersten Mitteilung über pyrogene Synthesen¹⁾ im Abschreckrohr hatten wir mitgeteilt, daß der Anlaß für unsere Untersuchungen in der erfolgreichen Umsetzung des Siliciumtetrachlorides zu höheren homologen Siliciumchloriden zu erblicken war. Infolgedessen war es ein besonders nahe-
liegender Gedanke, unsere Methodik auch auf die Halogen-
verbindungen des Kohlenstoffs zu übertragen und mithin
zunächst einmal zu versuchen, wie sich Tetrachlorkohlen-
stoff unter pyrogenen Verhältnissen im Abschreckrohr verhalten
würde. Über die bei solchen Versuchen erzielten Ergebnisse
soll im folgenden kurz berichtet werden.

Von älteren Arbeiten, die sich mit der thermischen Um-
setzung von Kohlenstoffhalogeniden beschäftigen, seien die
Arbeiten von Besson²⁾, Löb³⁾ und Nicodemus⁴⁾ erwähnt.
Löb ließ an elektrisch geheizten Platinspiralen die Dämpfe
von CCl_4 , CHCl_3 und C_2Cl_4 vorbeistreichen und erhielt als
Reaktionsprodukte Tetrachloräthan, Hexachloräthan, Hexachlor-
benzol und Pentachloräthan.

¹⁾ R. Schwarz u. D. Pflugmacher, J. prakt. Chem. [2] 156, 205 (1940).

²⁾ A. Besson, Bull. Soc. chim. France, Mém. [3] 9, 175 (1893) und 11, 917 (1894).

³⁾ W. Löb, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 7, 903 (1901).

⁴⁾ O. Nicodemus, J. prakt. Chem. [2] 191, 312 (1911).

1. Die Versuchsanordnung

Wir führten unsere Versuche in dem in der ersten Mitteilung beschriebenen Abschreckrohr durch und wählten als Transportgas für den Dampf des CCl_4 Wasserstoff, um auf diese Weise das bei der Zersetzung zu erwartende freie Chlor zu Chlorwasserstoff zu binden. Trotz dieser Vorsichtsmaßnahme blieben immer noch beträchtliche Mengen an Chlor unumgesetzt, die zu einer starken Korrosion der Apparatur Anlaß gaben. Des öfteren wurde der Kupfermantel undicht und auch die Kupferanschlüsse des Silitstabes wurden bei einer längeren Versuchsdauer oberflächlich in Kupferchlorid verwandelt. Infolgedessen wurden nun diese Teile der Apparatur gegen Anschlüsse aus VIM-Stahl ausgetauscht, ein Material, daß sich als wesentlich widerstandsfähiger gegen Einwirkung von Chlor erwies. Auch die Silitstäbe waren bei den jetzigen Versuchen weniger resistent, sie wurden durch Eindringen von Kohlenstoff und Herauslösen von Silicium in ihrer Lebensdauer stark beeinträchtigt.

Als Ausgangsmaterial verwendeten wir einen Tetrachlorkohlenstoff (DAB 6), der vor jedem Versuch nochmals fraktioniert und in dem zwischen $77,0$ und $77,5^\circ$ übergehenden Anteil Verwendung fand. Der Wasserstoff wurde einer Bombe entnommen und durch P_2O_5 und konz. H_2SO_4 getrocknet. An das Abschreckrohr wurden vier Fallen geschlossen, von denen die erste ungekühlt blieb, die zweite und dritte auf -80° mittels Kühlbädern von Methylenchlorid, die vierte mit flüssiger Luft auf -180° gekühlt wurde. Die Temperatur des Silitstabes wurde mittels Thermoelements kontrolliert; sie betrug $600-650^\circ$. Die Dauer der Versuche lag zwischen 10 und 30 Stunden.

2. Reaktionsprodukte und ihre Aufarbeitung

In der ersten ungekühlten Falle erhielten wir eine dunkelbraune Flüssigkeit. Die Farbe des Kondensats in den beiden folgenden Fallen war heller. In der letzten Falle konnte ausschließlich Chlor und Chlorwasserstoff festgestellt werden. Diese beiden Verbindungen waren jedoch auch in beträchtlichen Mengen im Inhalt der vorhergehenden Fallen gelöst.

An der Innenwand des Abschreckrohres hatte sich eine lockere schwarze Masse abgesetzt.

Diese schwarze Masse wurde etwa 3 Stunden mit verd. Salzsäure gekocht und auf diese Weise von Kupferchlorid befreit. Nach Waschen und Trocknen wurde sie im Soxhletapparat mit Benzol extrahiert. Hierbei entstand eine goldgelbe Lösung, aus der beim Eindampfen gelbe, verfilzte, lange Nadeln erhalten wurden. Diese wurden mehrfach bei Anwesenheit von Tierkohle aus einem Benzol-Methanol-Gemisch umkrystallisiert, bis sie rein weiß waren. Ihr Schmelzpunkt lag bei 226° . Das Molekulargewicht nach Rast betrug 270. Die Analyse ergab

C 25,4% Cl 74,1%

Alle diese Daten stimmen auf Hexachlorbenzol (Schmelzpunkt 226° , $M = 285$). Der Extraktionsrückstand enthielt keine in irgendwelchen anderen Lösungsmitteln löslichen Stoffe. Er sah schwarz aus und bestand im wesentlichen nur aus Kohlenstoff.

Die Kondensate in den ersten drei Fällen wurden zunächst ohne, später mit Fraktionieraufsatz fraktioniert. Es zeigte sich, daß am Ende des Vorstoßes stets HCl austrat und sich ein weißer Niederschlag absetzte. Dieser wurde mit Flußsäure als SiO_2 identifiziert. Die niederen Fraktionen gaben bei erneutem Fraktionieren die gleichen Erscheinungen. Als eine von ihnen in einem Fläschchen mit Wasser geschüttelt wurde, erstarrte dieses unter starker HCl-Entwicklung zu Kieselgel. Die Kondensate enthielten also beträchtliche Mengen Siliciumchloride, die aus dem angegriffenen Silitstab stammten. In späteren Versuchen wurden daher die Kondensate vor dem Fraktionieren mit Wasser geschüttelt und so von den Siliciumverbindungen befreit. Bei der Fraktionierung des Inhalts der ersten Falle blieb ein brauner, in Tafeln krystallisierender, stark aromatisch riechender Körper zurück. Er wurde aus Methanol umkrystallisiert und im Hochvakuum destilliert. Hierbei wurde festgestellt, daß der Stoff sublimierte. Er wurde in weißen Tafeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 187° lag. Diese Konstante, die Eigenschaft des Sublimierens, die Krystallform und der intensive Geruch stimmen mit den Eigenschaften von Hexachloräthan überein.

Das Kondensat der ersten Falle war in folgende Fraktionen zerlegt worden:

1. 74°, 2. 77—90°, 3. 92—96°, 4. 97—109°, 5. 114—120°, 6. 130—150°
Die Fraktionen 1—3 wurden mehrfach weiter fraktioniert, wobei die Molekulargewichte gemessen wurden.

Während jeder Destillation wurden einige Proben direkt in etwa 3 ccm fassende kleine langhalsige Ampullen destilliert, und zwar jeweils nur 4—5 Tropfen. Die Kölbchen waren leer gewogen, so daß die Stoffmenge bekannt war. Dann wurden sie, nachdem der Inhalt durch Eintauchen in flüssige Luft erstarrt war, an die in der Mitteilung I beschriebene Apparatur zur Dampfdichtebestimmung bei niederen Drucken angeschmolzen.

Da sich herausstellte, daß dieser Apparat infolge des hohen Lösungsvermögens der zu untersuchenden Dämpfe für Fett in der vorliegenden Form nicht geeignet war, wurde er in der Weise verbessert, daß an ihm alle Hähne durch Quecksilberventile nach Stock ersetzt wurden. Auch der Schliff zum Ansatz des Kölbchens mit der Substanz kam in Fortfall, indem dieses an die Apparatur angeschmolzen wurde.

Die Molekulargewichtsbestimmungen der Fraktionen 1—3 ergaben stets $153 = \text{CCl}_4$. Die höheren Fraktionen konnten Dampfdichtebestimmungen nicht mehr unterworfen werden, da ihr Dampfdruck nicht groß genug war. Die Molekulargewichte wurden daher mit Hilfe der Gefrierpunktserniedrigung ermittelt. Die Fraktionen 5 und 6 gaben bei erneuter Fraktionierung ein einheitliches Produkt von Sdp. = 120° und $M = 164,3$. Dies ließ auf Tetrachloräthylen, $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$ schließen, dessen Molekulargewicht 164, und dessen Sdp. 120° beträgt. Die Fraktion 4 enthielt ein Gemisch von CCl_4 und $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$.

Die Kondensate der zweiten und dritten Falle wurden in 3 Fraktionen zerlegt:

1. 72—74°, 2. 76—78°, 3. 116—121°, 4. Rückstand

Fraktion 1 war sehr gering; sie reichte gerade aus, um zwei Dampfdichtebestimmungen vorzunehmen: $M = 133,2$. Dies und der Siedepunkt von 72—74° deuteten auf Trichloräthan $\text{CH}_3 - \text{CCl}_3$ hin:

Gef.:	Sdp. 72—74°	$M = 133,2$
$\text{CH}_3 - \text{CCl}_3$:	„ 74°	$M = 133,5$

Fraktion 2 erwies sich als CCl_4 , Fraktion 3 als $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$, der Rückstand bestand aus C_2Cl_6 .

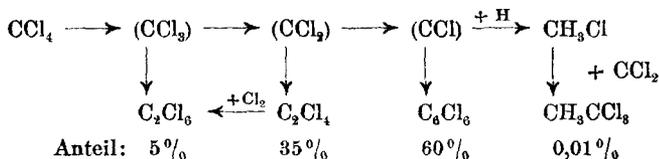
Bei einer pyrogenen Zersetzung von Tetrachloräthan hatte O. Nicodemus¹⁾ auch ein Trichloräthylen $\text{CHCl} = \text{CCl}_2$ gefunden. Wir fahndeten infolgedessen nach diesem Stoff und suchten ihn, seinem Siedepunkt von 88° entsprechend, in der Fraktion der ersten Falle. Als Nachweisreaktion wird für diese Verbindung die Umsetzung mit Quecksilbercyanid angegeben²⁾. Die in Frage kommende Fraktion wurde 36 Stunden mit einer Lösung von 25 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und 11,5 g KOH in 100 g H_2O geschüttelt. Der ölige Anteil wurde abgetrennt, mit CaCl_2 getrocknet und destilliert. Da kein Rückstand hinterblieb, hatte sich auch nichts von der zu erwartenden Quecksilberverbindung $\text{Hg} \begin{matrix} \text{CCl} = \text{CCl}_2 \\ \text{CCl} = \text{CCl}_2 \end{matrix}$ gebildet. Trichloräthylen war also unter unseren Versuchsbedingungen nicht entstanden.

Was die quantitativen Verhältnisse bei der pyrogenen Reaktion anlangt, so setzten sich etwa 86% des eingesetzten CCl_4 um. In den Reaktionsprodukten waren prozentual die einzelnen Stoffe in folgender Weise vertreten:

C_2Cl_6 60%, C_2Cl_4 35%, C_2Cl_6 5%, CH_3CCl_3 etwa 0,01%.

3. Diskussion der Versuchsergebnisse

Für den Reaktionsverlauf möchten wir die Annahme machen, daß das CCl_4 -Molekül stufenweise unter Bildung von Radikalen abgebaut wird, die sich ihrerseits polymerisieren:



Wesentlich ist hierbei, daß das Radikal CCl zum Hexachlorbenzol zusammentritt und auf diese Weise die Bildung langgliedriger offener Ketten unterbindet. Die bei einem Vergleich

¹⁾ O. Nicodemus, J. prakt. Chem. [2] 83, 312 (1911).

²⁾ K. A. Hofmann u. H. Kirmreuther, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 315 (1908).

zwischen Tetrachlorkohlenstoff und Siliciumtetrachlorid sich herausstellende überragende Fähigkeit des Siliziums zur Kettenbildung findet also ihre Erklärung in dem Umstand, daß der Kohlenstoff bei einer gleichgearteten Reaktion Ringbildung zum aromatischen System vorzieht. Die Bildung des teilweise chlorierten Moleküls $\text{CH}_3\cdot\text{CCl}_3$ ist wohl am einfachsten so zu deuten, daß aus dem CCl -Radikal und Wasserstoff zunächst Monochlormethan wird, das mit dem Radikal CCl_2 unter Wanderung des Chlors zum teilweise chlorierten Äthan zusammentritt.

Dieser Vorgang ist völlig untergeordneter Natur, weil offenbar die Polymerisation des CCl zum C_6Cl_6 mit großer Geschwindigkeit verläuft und so eine zweite Reaktion wie die Hydrierung zu kurz kommen läßt. Die geringen Mengen von Hexachloräthan — das zu einem Teil wohl auch noch durch Chlorierung des Tetrachloräthylens entsteht — deuten an, daß das in erster Stufe gebildete CCl_3 -Radikal sehr unbeständig ist und schnell zu CCl_2 weiter abgebaut wird. Auch dieses Gebilde ist thermisch sehr labil und geht zum größeren Teil in das letztmögliche Radikal CCl über, aus dem dann das Hauptprodukt der pyrogenen Synthese, das Hexachlorbenzol, zu entstehen vermag.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die die Arbeit mit Geldmitteln unterstützte, sind wir zu großem Dank verpflichtet.