

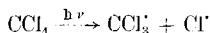
# **Die Bildung von Hexachloräthan aus Tetrachlorkohlenstoff durch UV-Licht**

Von K. PFORDTE

## **Inhaltsübersicht**

Es wird die photochemische Bildung von Hexachloräthan aus Tetrachlorkohlenstoff unter Zusatz von Alkoholen beschrieben. Der angenommene Reaktionsmechanismus erklärt die Bildung der Nebenprodukte Chloroform, Salzsäure und ein dem Alkohol entsprechender Aldehyd über radikalische Zwischenstufen.

Die radikalische Aufspaltung von Tetrachlorkohlenstoff durch Einwirkung von UV-Licht nach dem Schema:



ist schon längst bekannt<sup>1)</sup>.

Diese Reaktion spielt in neuester Zeit, z. B. bei Telomerisationen (KHARASCH), eine wichtige Rolle, wobei die  $\text{CCl}_3^-$ - und Cl-Radikale den Start und Kettenabbruch einer gesteuerten Kettenreaktion bewirken.

Neben der rückläufigen Reaktion nach obigem Schema, der Vereinigung von  $\text{CCl}_3^-$ - und Cl-Radikalen zu  $\text{CCl}_4$ , ist auch eine Vereinigung zweier  $\text{CCl}_3^-$  bzw. Cl-Radikale zu Hexachloräthan bzw. elementarem Chlor denkbar. Diese verzweigte Rückreaktion wird allerdings unwahrscheinlicher sein als die Hauptreaktion. Vielleicht finden sich in der Literatur gerade aus diesem Grunde keine quantitativen Angaben über die photochemische Bildung von Hexachloräthan aus Tetrachlorkohlenstoff.

Die Verfahren zur Darstellung von Hexachloräthan gehen ausschließlich von Chloräthan, Choräthylenen oder Azetylen aus und sind mehrstufig.

Aus Tetrachlorkohlenstoff entsteht Hexachloräthan in sehr geringen Mengen durch Einwirkung von Radiumstrahlen<sup>2)</sup>, dunkler elektrischer Entladungen<sup>3)</sup>, eines Lichtbogens<sup>4)</sup>, Einwirkung von Tetrachlorkohlen-

<sup>1)</sup> H.-J. SCHUMACHER, Z. angew. Chem. **49**, 631 (1936); **51**, 763 (1938); **53**, 501 (1940); C. S. MARVELL, E. J. PRILL, D. F. DE TAR, J. Amer. chem. Soc. **69**, 52 (1947).

<sup>2)</sup> A. KAILAN, Wiener Monatshefte **38**, 551 (1917).

<sup>3)</sup> A. BESSON, L. FOURNIER, C. R. Acad. Sci. Paris **150**, 1119.

<sup>4)</sup> S. TARCZYANSKI, Z. Elektrochem. **22**, 253.

stoffdampf auf Germaniumdioxyd bei höheren Temperaturen<sup>5)</sup> oder durch Zerfall von Dibenzoylperoxyd in siedendem Tetra<sup>6)</sup>.

Von diesen Verfahren haben das dritte und vierte mit der UV-Bestrahlung nichts gemeinsam, da sie auf einer pyrogenen Zersetzung des Tetrachlorkohlenstoffes beruhen. Dagegen sind die beiden ersten und das letzte Verfahren ebenfalls radikalischer Natur.

Im Laufe unserer Untersuchungen über die chemische Veränderlichkeit einer Reihe von Verbindungsklassen durch UV-Licht konnten bei der Bestrahlung von reinem Tetrachlorkohlenstoff bis zu 2% (bezogen auf die theoretische Ausbeute) Hexachloräthan gewonnen werden. Durch Zusatz von Alkoholen ließen sich die Ausbeuten wesentlich verbessern. Hier spielt sicher die Verschiebung des Gleichgewichts der radikalischen Tetraaufspaltung infolge Sekundärreaktion der Cl-Radikale mit den dem Alkohol entstammenden RCHOH-Radikalen eine Rolle. Als Nebenprodukte traten Salzsäure, Chloroform und der dem Alkohol entsprechende Aldehyd auf. Die größten Ausbeuten an Hexa (10%) wurden durch dreistündige Bestrahlung einer Tetra/Methanol-Mischung im Verhältnis 1:1 erzielt (siehe Tab. 1).

Tabelle 1

Bestrah.-quelle	CCl <sub>4</sub> cm <sup>3</sup>	Lösungsmittel cm <sup>3</sup>	Verd. verh. CCl <sub>4</sub> /Lösm.	Bestr.zeit h	Ausbeute % d. Theorie
PRK 2	400	—	—	2	0,5
PRK 2	400	—	—	4	1,1
PRK 2	400	—	—	8	2
PRK 2	400	—	—	9	1,5
PRK 2	400	—	—	11,5	1,4
PRK 2	400	—	—	16	2
PRK 2	300	100 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	3:1	3	4
PRK 2	200	200 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1:1	1,5	4
PRK 2	200	200 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1:1	3	6
PRK 2	250	250 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1:1	3	8
PRK 2	100	300 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1:3	3	1,2
PRK 2	50	350 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1:7	3	1
PRK 2	250	250 CH <sub>3</sub> OH	1:1	3	10
NK 20/40	250	250 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1:1	3	1

Eine ähnliche Reaktion zwischen Tetrachlorkohlenstoff und Methanol durch Benzoylperoxyd nach folgendem Schema



<sup>5)</sup> L. DEDE, W. RUSS, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2462 (1928).

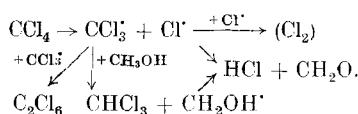
<sup>6)</sup> G.A. RASUWAJEW, B.N. MORYGANOW, W.A. STEPUSCHKINA, J. allg. Chem. (Moskau) **23**, 1376 (1953).

fanden RASUWAJEW, MORYGANOW und STEPUSCHKINA<sup>6</sup>). Die Bildung von Hexachloräthan wird von ihnen nicht erwähnt. Es erhebt sich nun die Frage, ob sich Benzoylperoxyd bei dieser Reaktion anders als UV-Licht verhält, oder ob Hexa nur in so geringen Mengen entstand, daß es übersehen wurde.

Wenn die Bildung von Hexachloräthan durch UV-Bestrahlung von Tetrachlorkohlenstoff auch für eine präparative Methode nicht in Betracht kommt, schien uns doch die Reaktion und ihr Mechanismus von Interesse.

### Reaktionsmechanismus

Der radikalischen Aufspaltung des Tetrachlorkohlenstoffes folgt die Vereinigung zweier  $\text{CCl}_3$ -Radikale zu Hexachloräthan. Ist Methanol zugegen, so findet neben dieser eine Sekundärreaktion zwischen  $\text{CCl}_3$ -Radikalen und Methanol zu Chloroform und einem  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Radikal statt. Letzteres kann mit Cl-Radikalen zu Salzsäure und Formaldehyd zusammentreten:



An freien Säuren entsteht nur Salzsäure, da das nach MOHR bestimmte  $\text{Cl}^-$  dem Wert der Salzsäure entspricht. Freies Chlor konnte in der Reaktionslösung mit Kaliumjodid/Stärke nicht nachgewiesen werden.

Laut Reaktionsmechanismus wäre eine bevorzugte Hexachloräthanausbeute bei hoher Konzentration an  $\text{CCl}_3$ -Radikalen, also bei starker optischer Anregung zu erwarten. Umgekehrt müßte bei geringer Radikalkonzentration, also bei schwacher optischer Anregung die Sekundärreaktion der  $\text{CCl}_3$ -Radikale mit dem Alkohol die Hexabildung überwiegen.

Tatsächlich standen die Hexaausbeuten durch Bestrahlung eines Tetra/Äthanolgemisches (1:1) mit einem Hg-Hochdruckbrenner und einem Hg-Niederdruckbrenner im Verhältnis 10:1 ihrer Lichtstrahlungsflüsse im UV.

### Experimenteller Teil

Die Bestrahlung des Tetrachlorkohlenstoffes und seiner alkoholischen Gemische erfolgte unter Stickstoff in einer Quarzhohlwalze (Fassungsvermögen = 500 cm<sup>3</sup>). Im Innern der Walze im Abstand von 1 cm befand sich der UV-Strahler.

Als Strahlungsquelle dienten der Hg-Hochdruckbrenner PRK 2 (Berliner Glühlampenwerk), mit Emissionsmaxima bei 313, 365/366, 435, 546, 577/579 m $\mu$  und der Hg-Niederdruckbrenner NK 20/40 (Hanau) mit einer fast monochromatischen Emission bei 254 m $\mu$ .

Das Reaktionsprodukt wurde aus einem Wasserbad bis 100° destilliert und das Hexachloräthan aus dem Rückstand ausgefroren. Die Reinigung des Reaktionsproduktes erfolgte durch Umkristallisieren aus Äther/Alkohol (1:1), Vakuumsublimation oder Wasserdampfdestillation.

Die Nebenprodukte wurden wie folgt nachgewiesen: Formaldehyd als 2,4-Dinitrophenylhydrazon und nach WEBER/TOLLENS mit Phlorogluzin in konzentrierter Salzsäure.

Chloroform gab mit Anilin/Alkali Isonitrit. Salzsäure konnte azidimetrisch und Cl<sup>-</sup> nach MOHR in derselben Lösung bestimmt werden.

*Halle (Saale), Pharmakologisches Institut der Martin-Luther-Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juli 1957.