

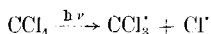
Die Bildung von Hexachloräthan aus Tetrachlorkohlenstoff durch UV-Licht

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 bekannt¹⁾.

Diese Reaktion spielt in neuester Zeit, z. B. bei Telomerisationen (KHARASCH), eine wichtige Rolle, wobei die CCl_3 - und Cl-Radikale den Start und Kettenabbruch einer gesteuerten Kettenreaktion bewirken.

Neben der rückläufigen Reaktion nach obigem Schema, der Vereinigung von CCl_3 - und Cl-Radikalen zu CCl_4 , ist auch eine Vereinigung zweier 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, Chloräthylenen oder Azetylen aus und sind mehrstufig.

Aus Tetrachlorkohlenstoff entsteht Hexachloräthan in sehr geringen Mengen durch Einwirkung von Radiumstrahlen²⁾, dunkler elektrischer Entladungen³⁾, eines Lichtbogens⁴⁾, Einwirkung von Tetrachlorkohlen-

¹⁾ 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).

²⁾ A. KAILAN, Wiener Monatshefte **38**, 551 (1917).

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

⁴⁾ S. TARCZYANSKI, Z. Elektrochem. **22**, 253.

stoffdampf auf Germaniumdioxid bei höheren Temperaturen⁵⁾ oder durch Zerfall von Dibenzoylperoxyd in siedendem Tetra⁶⁾.

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

Im Laufe unserer Untersuchungen über die chemische Veränder- lichkeit einer Reihe von Verbindungsklassen durch UV-Licht konnten bei der Bestrahlung von reinem Tetrachlorkohlenstoff bis zu 2% (be- zogen auf die theoretische Ausbeute) Hexachloräthan gewonnen werden. Durch Zusatz von Alkoholen ließen sich die Ausbeuten wesentlich ver- bessern. 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

Bestrahl.- quelle	CCl ₄ cm ³	Lösungsmittel cm ³	Verd. verh. CCl ₄ /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 ₂ H ₅ OH	3:1	3	4
PRK 2	200	200 C ₂ H ₅ OH	1:1	1,5	4
PRK 2	200	200 C ₂ H ₅ OH	1:1	3	6
PRK 2	250	250 C ₂ H ₅ OH	1:1	3	8
PRK 2	100	300 C ₂ H ₅ OH	1:3	3	1,2
PRK 2	50	350 C ₂ H ₅ OH	1:7	3	1
PRK 2	250	250 CH ₃ OH	1:1	3	10
NK 20/40	250	250 C ₂ H ₅ OH	1:1	3	1

Eine ähnliche Reaktion zwischen Tetrachlorkohlenstoff und Me- thanol durch Benzoylperoxyd nach folgendem Schema



⁵⁾ L. DEDE, W. RUSS, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 2462 (1928).

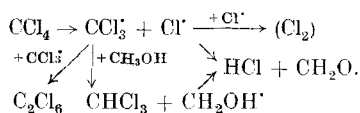
⁶⁾ G.A. RASUWAJEW, B. N. MORYGANOW, W.A. STEPUSCHKINA, J. allg. Chem. (Moskau) **23**, 1376 (1953).

fanden RASUWAJEW, MORYGANOW und STEPUSCHKINA⁶). 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 CCl_3 -Radikale zu Hexachloräthan. Ist Methanol zugegen, so findet neben dieser eine Sekundärreaktion zwischen CCl_3 -Radikalen und Methanol zu Chloroform und einem CH_2OH -Radikal statt. Letzteres kann mit Cl-Radikalen zu Salzsäure und Formaldehyd zusammentreten:



An freien Säuren entsteht nur Salzsäure, da das nach MOHR bestimmte 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 CCl_3 -Radikalen, also bei starker optischer Anregung zu erwarten. Umgekehrt müßte bei geringer Radikalkonzentration, also bei schwacher optischer Anregung die Sekundärreaktion der 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 cm³). 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 μ und der Hg-Niederdruckbrenner NK 20/40 (Hanau) mit einer fast monochromatischen Emission bei 254 m μ .

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 Isonitril. Salzsäure konnte azidimetrisch und Cl⁻ nach MOHR in derselben Lösung bestimmt werden.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juli 1957.