

$\alpha$ -Halogenäther. XXXVI<sup>1)</sup>

## Die Chlorierungsprodukte des Dimethyläthers. II

Von H. GROSS, D. HABISCH und E. GRÜNDEMANN

Mit 5 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Der Verlauf weiterer Chlorierung einer Reihe verschieden hoch chlorierter Dimethyläther in flüssiger und in der Gasphase wurde mit Hilfe der Gaschromatographie untersucht. Durch Aufnahme der NMR-Spektren konnten sämtliche Chlorierungsprodukte hinsichtlich ihrer Struktur eindeutig zugeordnet werden. — Hexachlordimethyläther erwies sich als nicht existenzfähig.

---

In einer vorausgegangenen Mitteilung<sup>2)</sup> berichteten wir über die bei der Chlorierung von Dimethyläther entstehenden Produkte. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der gaschromatographischen Untersuchung des Chlorierungsablaufs verschiedener chlorierter Dimethyläther in flüssiger und in der Gasphase. Weiterhin wird über die Isolierung und Identifizierung bzw. über Stabilität bisher nicht mit Sicherheit bekannter höherchlorierter Dimethyläther berichtet.

### A. Chlorierung von Mono- und asymm. Dichloräther

Bei der Chlorierung von Monochlordimethyläther in flüssiger Phase entstehen neben höherchlorierten Produkten stets die symm. (4) und die asymm. Dichlorverbindung (2) nebeneinander<sup>2-4)</sup>, wobei der Anteil der symm. Verbindung überwiegt. Bei Gasphasenchlorierung wurden ähnliche Verhältnisse beobachtet<sup>5)</sup>, lediglich höherchlorierte Produkte entstanden nur in sehr geringer Menge.

<sup>1)</sup> XXXV. Mitteil.: H. GROSS, J. FREIBERG u. B. COSTISELLA, Chem. Ber. **101** 1250 (1968).

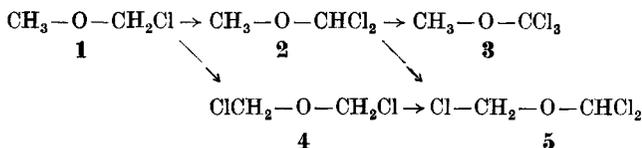
<sup>2)</sup> A. RIECHE u. H. GROSS, Chem. Techn. **10**, 515 (1958).

<sup>3)</sup> H. BÖHME u. W. DÖRRLES, Chem. Ber. **89**, 723 (1956); P. L. SALZBERG u. J. H. WERTZ, U. S. Pat. 2065400 (C. 1937 I, 3715).

<sup>4)</sup> L. R. EVANS u. R. A. GRAY, J. org. Chemistry **23**, 745 (1958).

<sup>5)</sup> H. GROSS, Chem. Techn. **10**, 659 (1958).

Durch gaschromatographische Untersuchungen im Verlauf der Chlorierung von **1** im UV-Licht konnte jetzt Aufschluß über die Zusammensetzung



des Chlorierungsgemisches in Abhängigkeit von der Reaktionszeit erhalten werden.

Abb. 1 zeigt die bei Flüssigphase- und Abb. 2 die bei Gasphasechlorierung von **1** beobachteten Verhältnisse. Es entsteht in beiden Fällen ein etwa gleiches Verhältnis der symm. und asymm. Verbindungen. Bei der Reaktion in Flüssigphase nehmen jedoch gegen Ende der Chlorierung die Mengen an **2** und **4** auf Kosten des Trichloräthers **5** (neben sehr wenig **3**) wieder ab.

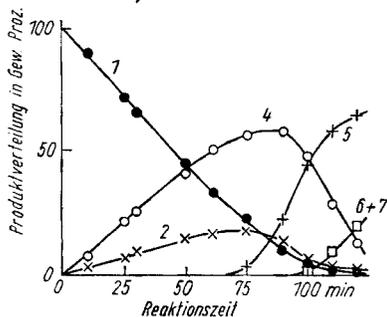


Abb. 1 Chlorierung von Monochloräther in flüssiger Phase

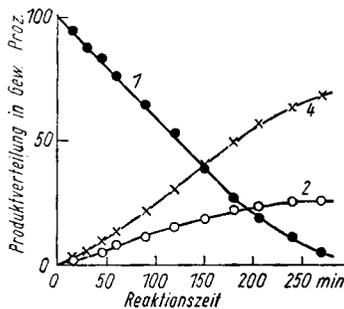


Abb. 2 Chlorierung von Monochloräther in der Gasphase

Die Chlorierung in der Gasphase findet in einem Reaktionsraum über einer Kolonne statt, das kondensierte Chlorierungsgemisch wird in die Kolonne zurückgeführt, so daß immer nur wieder **1** in den Reaktionsraum gelangt<sup>5)</sup>.

Abb. 2 zeigt demzufolge eine gleichmäßige Zunahme an **2** und **4** bis zum Ende der Reaktion, höherchlorierte Produkte treten nicht in meßbaren Mengen auf.

Während der symm. Dichloräther **4** bei weiterer Chlorierung unter UV-Belichtung nur **5** gibt, kann die asymm. Verbindung **2** wieder zu einem Gemisch von **3** und **5** chloriert werden.

Auf analytischem Wege konnten wir früher nachweisen<sup>2)</sup>, daß eine durch Chlorierung einer größeren Menge **1** erhaltene Fraktion von 106–110° zu mindestens 10% aus **3** bestand. Wir chlorierten jetzt asymm. Dichloräther (**2**) in flüssiger Phase und untersuchten den Reaktionsverlauf wiederum auf

gaschromatographischem Wege. Es zeigte sich (s. Abb. 3), daß bis zu einem Chlorierungsgrad von etwa 75% die Trichloräther **3** und **5** im Verhältnis von etwa 1:15 entstehen, daß darüber hinaus aber trotz zunehmender Menge von **5** die Menge an **3** praktisch konstant bleibt. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß **3** in dem Maße, wie es entsteht, zu Tetrachloräther weiterchloriert wird. Darüber hinaus tritt unter den Reaktionsbedingungen die weiter unten erwähnte Zersetzung von **3** in Phosgen und Methylchlorid ein. Auch **5** ist mit abnehmender Menge **2** mehr dem Angriff des Chlors ausgesetzt: Gegen Ende der Reaktion enthält das Gemisch neben je 5% **2** und **3** sowie etwa 80% **5** auch etwa 10% Tetrachloräther.

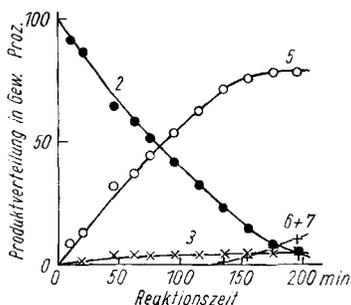


Abb. 3 Chlorierung von asymm. Dichlordimethyläther in flüssiger Phase

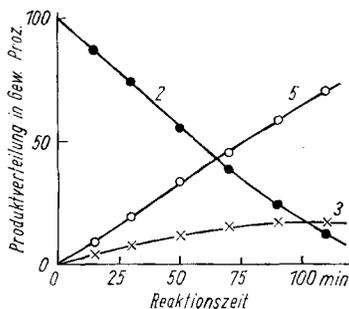
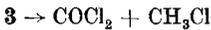


Abb. 4 Chlorierung von asymm. Dichlordimethyläther in der Gasphase

Diese Beobachtungen erklären schließlich auch die Tatsache, daß bei Flüssigphasechlorierung von **1** nur gerade noch nachweisbare Mengen **3** entstehen: **2** ist im Chlorierungsgemisch zu höchstens 23% enthalten; da **3** und **5** im Verhältnis von etwa 1:15 aus **2** entstehen, kann **3** günstigstenfalls zu 1,5% im Reaktionsgemisch enthalten sein. Eine Reindarstellung von **3** durch frakt. Destillation aus dem Chlorierungsgemisch ist deshalb kaum möglich.

Bei Chlorierung von asymm. Dichloräther (**2**) in der Gasphase wird überraschenderweise ein anderes Verhältnis von **3**:**5** erhalten. Während in flüssiger Phase das Verhältnis wie erwähnt etwa 1:15 betrug, ist wie aus Abb. 4 zu ersehen, das Verhältnis **3**:**5** anfangs etwa 1:2,8 und verändert sich im Laufe der Chlorierung bis 1:4 (Chlorierungsgrad etwa 75%). Die Abnahme an **3** kann sowohl durch Weiterchlorierung zu Tetrachloräther — **3** ist trotz seines höheren Siedepunktes nur schwierig von **2** zu trennen und gelangt deshalb auch immer in den Chlorierungsraum — als auch durch thermische Zersetzung in Phosgen und Methylchlorid erklärt werden. Aus einem durch Gasphasenchlorierung von **2** erhaltenen Reaktionsgemisch

gelang schließlich nach Vortrennung durch Destillation über eine Kolonne auf präparativ gaschromatographischem Wege die Isolierung des Trichloräthers **3** in reiner Form<sup>6)</sup>. Schon beim Stehen bei Raumtemperatur zersetzt sich **3** allmählich in Phosgen und Methylchlorid:



In Gegenwart von katalytischen Mengen an LEWIS-Säuren verläuft diese Spaltung sehr rasch.

## B. Chlorierung der Trichloräther **3** bzw. **5**

Bei Chlorierung von **5** kann neben dem symm. Tetrachloräther **7** auch die asymm. Verbindung **6** entstehen. Wir führten die Reaktion bei 60° im UV-Licht durch, das Chlorierungsgemisch wurde wieder in bestimmten Abständen gaschromatographisch hinsichtlich seiner Zusammensetzung untersucht. Im Gaschromatogramm zeigten sich unmittelbar nach Reaktionsbeginn bereits zwei Peaks, von denen der eine jedoch dem Pentachloräther **8** zuzuordnen war. Die Tetrachlorverbindung gab auf einer unpolaren Säule

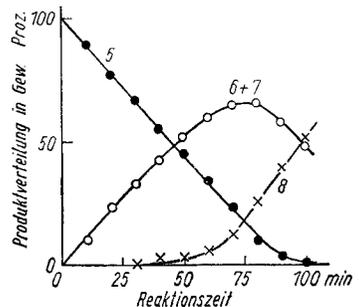
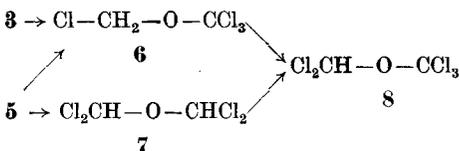


Abb. 5 Chlorierung von  $\alpha, \alpha'$ -Trichlordimethyläther in flüssiger Phase

nur einen Peak. Abb. 5 zeigt wiederum zunächst einen allmählich ansteigenden Gehalt an Tetrachloräther und **8**, während bei steigendem Chlorierungsgrad die Menge an Tetrachloräther auf Kosten von **8** wieder abnahm.



Das Reaktionsgemisch wurde über eine Drehbandkolonne in zwei einheitlich siedende, gaschromatographisch einheitliche Fraktionen getrennt. Die höhere Fraktion vom Sdp. 45,5°/11 Torr war reiner **8**, die niedere Fraktion

<sup>6)</sup> J. B. DOUGLASS u. G. B. WARNER, J. Amer. chem. Soc. 78, 6070 (1956), stellten **3** durch Chlorieren von Bis-(methoxydithiocarbon-)disulfid dar.

(Sdp.  $38,5^\circ/11$  Torr) gab auf einer polaren Säule zwei Peaks im Verhältnis von etwa 1:100, bei denen hinsichtlich der Struktur zwischen **6** und **7** zu unterscheiden war.

Eine bei  $40,5^\circ/11$  Torr siedende Fraktion von Tetrachloräther wurde früher<sup>2)</sup> auf analytischem Wege auf einen Gehalt von **6** untersucht. Nach Bestimmung des Hydrolyseproduktes Formaldehyd ergab sich, daß die Tetrachlorätherfraktion zu etwa 3,8% aus **6** bestand, jedoch wurde die Möglichkeit einer Verunreinigung durch **5** in Betracht gezogen.

Durch Aufnahme der NMR-Spektren aller Chloräther konnte jetzt leicht gezeigt werden, daß die hier erhaltene Tetrachlorätherfraktion zu etwa 99% aus **7** und zu etwa 1% aus **6** bestand.

In Tab. 1 sind die  $\tau$ -Werte der chlorierten Dimethyläther 1—8 zusammengestellt.

Tabelle 1

| Verbindung | CH <sub>3</sub> | CH <sub>2</sub> | CH     |
|------------|-----------------|-----------------|--------|
| <b>1</b>   | 6,52            | 4,56            | —      |
| <b>2</b>   | 6,33            | —               | 2,677) |
| <b>3</b>   | 6,17            | —               | —      |
| <b>4</b>   | —               | 4,43            | —      |
| <b>5</b>   | —               | 4,41            | 2,77   |
| <b>6</b>   | —               | 4,30            | —      |
| <b>7</b>   | —               | —               | 2,72   |
| <b>8</b>   | —               | —               | 2,59   |

Wie ersichtlich, sind die Verschiebungen für die CH<sub>3</sub>-, CH<sub>2</sub>- bzw. CH-Protonen jeweils innerhalb enger Grenzen ähnlich, aber deutlich gegen den anderen Protonen-Typ unterschieden. Der Tetrachloräther ließ sich deshalb leicht als **7** identifizieren; ein sehr kleines Signal bei  $\tau = 4,30$  deutet allerdings auch auf eine Beimengung der asymm. Verbindung hin. Die Menge betrug höchstens 0,8%; auf gaschromatographischem Wege war ein Gehalt von etwa 1% gefunden worden.

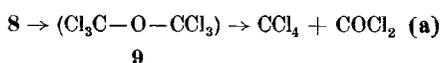
Schließlich wurde der asymm. Tetrachloräther **6** durch Chlorierung einer etwa 50% **3** enthaltenden Mischung von **2**, **3** und **5** dargestellt; **6** wurde auf präparativ-gaschromatographischem Wege von **2**, **3**, **5** und **7** abgetrennt. Der Tetrachloräther **6** zersetzt sich allmählich bei Destillation unter Normaldruck, in Gegenwart von LEWIS-Säuren schon bei Raumtemperatur in Phosgen und Methylenechlorid:  $6 \rightarrow \text{COCl}_2 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Bei der Chlorierung

<sup>2)</sup> Diese und eine weniger deutliche analoge Anomalie innerhalb der CH<sub>2</sub>-Protonen in der Reihe der chemischen Verschiebungen ist vermutlich auf unterschiedliche Konformationen zurückzuführen. Untersuchungen hierüber sind im Gange und sollen später veröffentlicht werden.

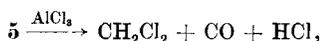
von **5** entsteht **6** nur in sehr geringen Anteilen. Eine destillative Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch erscheint deshalb kaum möglich. Das NMR-Spektrum zeigte wie oben ein Signal bei  $\tau = 4,30$ .

### Zur Existenz von Hexachlordimethyläther

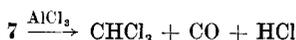
Bei länger dauernder Chlorierung von **5** entsteht neben **7** und sehr wenig **6** hauptsächlich Pentachloräther (**8**). Daneben treten im Verlauf der Chlorierung niedriger siedende Nebenprodukte auf, die sich gaschromatographisch als Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff identifizieren ließen. Im Abgas konnte auch Phosgen nachgewiesen werden. Hexachlordimethyläther (**9**), der von A. DE SONAY<sup>8)</sup> als eine bei 98° siedende Flüssigkeit beschrieben wurde, konnten wir auch unter den verschiedensten Bedingungen nicht erhalten: Endprodukt der Chlorierung von **8** ist Tetrachlorkohlenstoff neben geringen Mengen Hexachloräthan.



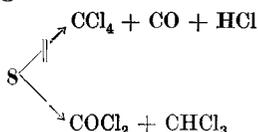
Möglicherweise zersetzt sich **9**, sofern er überhaupt entsteht, sofort in Tetrachlorkohlenstoff und Phosgen. Das Auftreten von Tetrachlorkohlenstoff könnte mit dieser Zersetzung erklärt werden, nicht aber das Auftreten von Chloroform im Chlorierungsgemisch. Wir hatten zwar eine der Gleichung (a) analoge Zersetzungsreaktion beim Trichloräther **3** beobachtet, der beim längeren Stehen allmählich in Methylchlorid und Phosgen überging. **5**, **7** und **8** sind dagegen durchaus stabile Verbindungen: sie werden weder durch längeres Kochen unter Rückfluß noch durch UV-Bestrahlung verändert; erst beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid spaltete sich **5** in Methylchlorid, CO und HCl



während aus **7** unter gleichen Bedingungen Chloroform, CO und HCl entstand.



Analog zersetzte sich **8** zu Chloroform und Phosgen; die gleichfalls denkbare Spaltung in Tetrachlorkohlenstoff, CO und HCl wurde nicht beobachtet.



Da andererseits aber bei der Chlorierung keine LEWIS-Katalysatoren zugegen sind und bei der Chlorierung von reinem **8** nur Phosgen und Tetrachlor-

<sup>8)</sup> A. DE SONAY, Ber. dtsh. chem. Ges. **27** R, 337 (1894).



## Chlorierung von Monochlordimethyläther (1)

### a) in flüssiger Phase

In einem Eisbad wurde unter UV-Belichtung **1** langsam chloriert, so daß die Innentemperatur  $10^\circ$  nicht überstieg. In regelmäßigen Abständen wurden Proben entnommen und deren quantitative Zusammensetzung mit Hilfe der Säule A bestimmt. Temp.  $40^\circ$ , Trägergas  $H_2/4,4$  Liter (Stunde). Ergebnisse siehe Abb. 1.

### b) in der Gasphase

In der früher beschriebenen Vorrichtung<sup>5)</sup> wurde **1** in der Gasphase chloriert und die aus dem Sumpf entnommenen Proben wie vorstehend untersucht. Ergebnisse siehe Abb. 2.

## Chlorierung von asymm. Dichlordimethyläther (2)

### a) in flüssiger Phase

**2** wurde wie **1** unter Eiskühlung chloriert, Innentemperatur max.  $15^\circ$ . Das Chlorierungsgemisch wurde wie vorstehend laufend untersucht (gleiche Bedingungen). Ergebnisse siehe Abb. 3.

### b) in der Gasphase

**2** wurde wie oben für **1** beschrieben in der Gasphase chloriert, das Chlorierungsgemisch aus dem Sumpf wie vorstehend untersucht. Ergebnisse siehe Abb. 4.

## $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trichlordimethyläther (3)

In der Gasphase wurde **2** wie vorstehend bis zu einem Chlorierungsgrad von etwa 70% chloriert. Das Reaktionsgemisch wurde über eine Vakuummantelkolonne bei einem Rücklaufverhältnis von 8:1 vorgetrennt und die zwischen  $100$  und  $120^\circ$  übergehenden Anteile auf der Säule C getrennt; Temp.  $130^\circ$ , Trägergas  $N_2$  (10 Liter/Stunde),  $n_D^{20} = 1,4488$ . Lit.<sup>6)</sup>  $1,4520/20^\circ$ . Das Produkt zeigte im NMR-Spektrum nur ein Signal bei  $\tau = 6,17$ .

Beim Zusatz von  $ZnCl_2$  tritt Zersetzung in etwa gleichen Mengen Phosgen und Methylchlorid ein (nachgewiesen an Säule A,  $40^\circ$ ).

## Chlorierung von $\alpha,\alpha,\alpha'$ -Trichlormethyläther (5)

**5** wurde unter Erwärmen im Wasserbad in flüssiger Phase unter UV-Belichtung bei einer Innentemperatur von  $40-45^\circ$  chloriert. Die Proben wurden auf der Säule A untersucht; Temp.  $52^\circ$ , Trägergas  $H_2$  (4,3 Liter/Stunde). Ergebnisse siehe Abb. 5.

Das Reaktionsgemisch wurde über eine Mikro-Vakuum Drehbandkolonne (nach Dr. KOCH, Kolonnenhöhe 1 m, E. Haage, Mülheim/Ruhr) getrennt:  $Sdp_{.11} = 38,5^\circ$  (Gemisch von **6** und **7**) und  $Sdp_{.11} = 45,5^\circ$  (**8**).

Das Gemisch von **6** und **7** gab an Säule B ( $73^\circ$ , Trägergas  $H_2$ , 5,8 Liter/Stunde) zwei Peaks im Verhältnis von **6**:**7** wie etwa 1:100.

Das NMR-Spektrum der Mischung zeigte zwei Signale bei  $\tau = 4,30$  und  $\tau = 2,72$  im Verhältnis von 0,8:99,2.

In einem weiteren Versuch wurde **5** im UV-Licht unter Erwärmen bei einer Innentemperatur von  $40-50^\circ$  erschöpfend chloriert. Die Abgase wurden durch eine auf  $-20^\circ$  gekühlte Falle geleitet. Auf Säule A ( $40^\circ$ ) konnten in dem Kondensat und in dem Chlorierungsgemisch  $COCl_2$ ,  $CHCl_3$  und  $CCl_4$  nachgewiesen werden. Das Chlorierungsgemisch enthielt darüber hinaus geringe Mengen Trichloräthylen. Die Chlorierung wurde unterbrochen, als **5** und **7** nicht mehr nachweisbar waren. Die Reaktionsmischung ergab bei Destillation nur **8**,  $Sdp_{.10} = 46-47^\circ$ . Im Kühler war eine kleine Menge Hexachloräthan auskristallisiert; auch aus dem Destillationsrückstand ließ sich Hexachloräthan isolieren (Schmp.  $183$  bis  $185^\circ$ ).

**$\alpha, \alpha, \alpha, \alpha'$ -Tetrachlordimethyläther (6)**

In der Gasphase wurde **2** wie oben beschrieben bis zu einem Chlorierungsgrad von 70% chloriert und destilliert. Die zwischen 100° und 120° übergehenden Anteile wurden im Eisbad bei einer Innentemperatur von max. 10° bis zu einem Chlorierungsgrad von ebenfalls 70% chloriert. Das Reaktionsgemisch enthielt neben **2** und **6** noch **3**, **5** und **7** sowie kleine Mengen **8**. Auf der Säule C (Temp. 130°, Trägergas N<sub>2</sub>, 10 Liter/Stunde) wurden **6** und **7** gemeinsam von **2**, **3**, **5** und **8** abgetrennt. Die Trennung von **6** und **7** gelang schließlich auf Säule D (Temp. 130°, Trägergas N<sub>2</sub>, 10 Liter/Stunde).  $n_D^{20} = 1,4746$ .

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>O (183,9) Cl ber.: 77,16; gef.: 77,44.

Bei Zusatz von ZnCl<sub>2</sub> tritt Zersetzung ein in etwa gleiche Mengen Phosgen und Methylchlorid (nachgewiesen an Säulen A, Temperatur 30°, Trägergas H<sub>2</sub>, 6 Liter/Stunde).

**Chlorierung von Pentachlordimethyläther (8)**

Setzte man **8** wie bei **5** beschrieben mit Chlor um, so konnten als Reaktionsprodukte lediglich Tetrachlorkohlenstoff, Phosgen und Hexachloräthan nachgewiesen bzw. isoliert werden.

**Zersetzung von 5<sup>9)</sup>**

15 g **5** wurden mit 0,5 g AlCl<sub>3</sub> vermischt. Die Reaktion setzte unter CO und HCl-Entwicklung ein. Die Abgase wurden durch eine auf -60° gekühlte Vorlage geleitet. Nach Beendigung der Gasentwicklung konnten durch Destillation des mit Wasser durchgeschüttelten Inhalts der Vorlage und des Reaktionsgefäßes 8 g (95%) Methylchlorid gewonnen werden, Sdp. 40–41°.

**Zersetzung von 7**

2 g **7** wurden mit einer katalytischen Menge AlCl<sub>3</sub> vermischt. Die Reaktion setzte ohne Erwärmen ein; nach Beendigung der Gasentwicklung wurden durch Destillation 1,08 g (83%) Chloroform, Sdp. 59–62°, erhalten.

**Zersetzung von 8**

Aus 2,18 g **8** wurden wie vorstehend neben Phosgen 0,95 g eines zwischen 57° und 62° übergehenden Destillats erhalten, das lt. gaschromatographischer Analyse aus Phosgen und Chloroform im Verhältnis von etwa 1:5 bestand. Tetrachlorkohlenstoff war nicht nachweisbar.

Frau I. KEITEL und Frau W. BOGATSCH danken wir sehr für geschickte technische Mitarbeit.

<sup>9)</sup> Siehe auch Dissertation E. HÖFT, Humboldt-Universität Berlin 1960, S. 56.

Berlin-Adlershof, Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Dezember 1967.