

GASPHASEN-DECHLORIERUNG VON HEXACHLORCYCLOPENTADIEN:

OCTACHLORNAPHTHALIN UND OCTACHLORFULVALEN

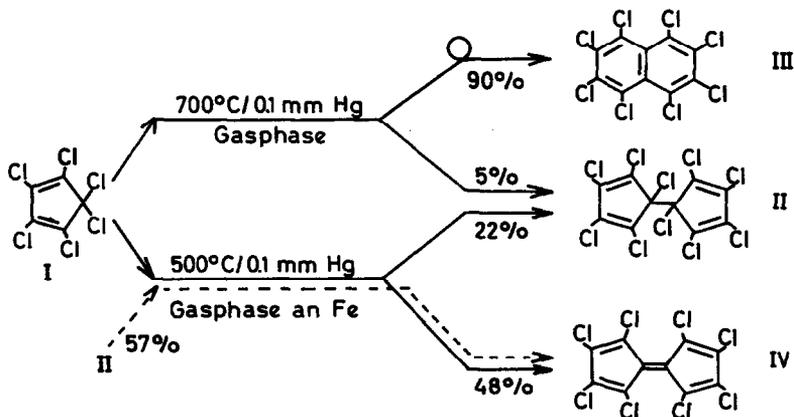
A.E. Ginsberg, R. Paatz und F. Korte

Shell Grundlagenforschung Gesellschaft m.b.H.

Schloss Birlinghoven - Siegkreis

(Received 12 June 1962)

DIE Abspaltung von Chlor aus Hexachlorcyclopentadien (I) in der Gasphase bei niedrigem Druck und bei Temperaturen von 500-800°C verläuft nach zwei ganz unterschiedlichen Richtungen in Abhängigkeit davon, ob das Chlor in vorwiegend homogener Gasreaktion thermisch oder unter sonst ähnlichen Bedingungen in heterogener Reaktion, z.B. an einer Eisenoberfläche, abgespalten wird:



Die thermische Dechlorierung von I im ungepackten Rohr (Sinterkorund) bei 700°C / 0.1 mm Hg Permanentgasdruck / 0.01-

0.1 sec. Kontaktzeit liefert als Hauptprodukt Octachlornaphthalin, $C_{10}Cl_8$, (III) in 90 % Ausbeute (60 % Umsatz) neben wenig Bis-(pentachlorcyclopentadienyl) (II). III war nach Schmp. $199^{\circ}C$, Mischschmp. (keine Depression), IR- und UV-Spektrum identisch mit Octachlornaphthalin, das durch Chlorieren von Naphtholsulfchloriden^{1,2} dargestellt worden war. II wurde durch Vergleich mit einem nach E.T. McBee, I.D. Idol, Jr., und C.W. Roberts³ dargestellten Präparat identifiziert.

In einer einfachen Umlaufapparatur, die ständig gepumpt wurde, verdampfte I bei einer Temperatur von $100^{\circ}C$, der Dampf durchströmte die Reaktionszone (20 cm geheizte Länge, 2.0 cm i.-Durchmesser) und wurde bei $10^{\circ}C$ wieder kondensiert. Das Kondensat wurde in den Verdampfer, in dem III auskristallisierte, zurückgeführt. Die Ausbeuten waren in dem Temperaturbereich von $600-800^{\circ}C$ und im Druckbereich von 0.01-0.5 mm Hg praktisch unabhängig von den genannten Variablen. Eine Verkürzung der Kontaktzeit (<0.01 sec.) führte jedoch zu geringeren Ausbeuten an III, während in relativ höheren Anteilen II und in sehr geringen Mengen die von V. Mark⁴ neu charakterisierte Verbindung $C_{15}Cl_{12}$, Schmp. $347^{\circ}C$, gebildet wurde. - Unsere Methode erwies

¹ J. Pollak, E. Gebauer-Füllnegg und E. Blumenstock-Halwart. Monatsh. 49, 187-202 (1928).

² ibid., 53, 83-89 (1929).

³ J. Amer. Chem. Soc. 77, 4377 (1955).

⁴ Tetrahedron Letters No. 10, 333-6 (1961),

vergl.: E.T. McBee, C.W. Roberts, and J.D. Idol, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 77, 4942 (1955).

sich damit im Vergleich zu früheren Methoden^{1,2,5} als einfachste und ergiebigste Darstellungsart von III.

Die Frage, ob II als Zwischenprodukt oder als Nebenprodukt auftritt, konnte nicht eindeutig beantwortet werden, da Versuche mit II als Ausgangsmaterial lediglich zu Verkohlungen in der Reaktionszone führten. Damit muß auch die Frage, in welchem Reaktionsschritt sich die Umlagerung des Kohlenstoff-Gerüsts unter Ausbildung der Naphthalin-Struktur vollzieht, offen bleiben.

Wird die Dechlorierung von I dagegen in einem mit Eisenwolle gefüllten Rohr bei 500°C / 0.1 mm Hg Totaldruck / 0.01 sec. Kontaktzeit vorgenommen, so werden 22 % d.Th. der Verbindung II und 48 % d.Th. eines neuen blauen Isomeren C₁₀Cl₈, Octachlorfulvalen (IV), gewonnen, das erst kürzlich von V. Mark⁴ auf anderem Wege dargestellt und beschrieben wurde. Wir fanden die folgenden Eigenschaften des neuen Isomeren C₁₀Cl₈ (IV): λ_{\max} in Cyclohexan (log ϵ): 208 m μ (4.45), 390 m μ (4.61), 610 m μ (2.40); IR-Maxima: 1520, 1255, 1230, 1150, 700, 685 cm⁻¹; IV zersetzt sich bei 200°C unter Entfärbung ohne zu schmelzen, Analyse: gef. (ber.): MG 400 (403.5), C 30.1 (29.8) %, H 0.0 (0) %, Cl 70.0 (70.8) %.

Experimentell wurde ähnlich gearbeitet wie früher bei der Darstellung des Pentafluorpyridins beschrieben⁶, jedoch wurden

⁵ M. Berthelot und Jungfleisch, Bull. soc. chim. 2, 9, 445-455 (1886)

G. Ruoff, Ber. 9, 1486 (1876)

A. Claus und C. Wenzlik, Ber. 19, 1169 (1886)

A. Claus und P. Mielke, Ber. 19, 1186 (1886).

⁶ R.E. Banks, A.E. Ginsberg, R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1740-1743 (1961).

die schwerflüchtigen Reaktionsprodukte unmittelbar hinter der Reaktionszone kondensiert. Im Unterschied zu der oben beschriebenen thermischen Dechlorierung zu III wird die Bildung von IV sehr empfindlich durch Temperatur, Druck, Packungsdichte und -länge des Kontaktes beeinflusst. Neben der optimal gefundenen Temperatur von $500 \pm 20^{\circ}\text{C}$ muß für einen möglichst geringen Strömungswiderstand in der Reaktionszone gesorgt werden, um die Kontaktzeit kurz genug zu halten. Die angegebenen Ausbeuten fanden wir unter den folgenden Bedingungen: Reaktionstemperatur: 500°C , Ausgangsmaterial: 10 g I, Verdampfungstemp.: 60°C , Fe-Wolle: 10 g, Packungsdichte der Eisenwolle: 0.135 g/cm^3 , Länge der Reaktionszone: 12 cm.

Bei der Bildung von IV scheint II ein Zwischenprodukt zu sein, da mit II als Ausgangsmaterial IV in 57 %iger Ausbeute erhalten werden konnte.