

SYNTHESE VON MONOMEREM TETRACHLOR-ALLEN

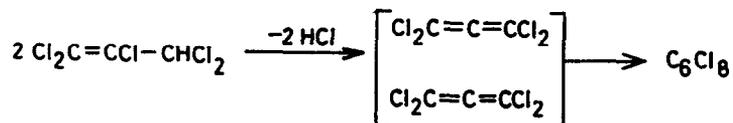
K. Pilgram und F. Korte

Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m.b.H.

Schloss Birlinghoven, Siegkreis

(Received 22 June 1962)

DIE Alkalibehandlung von 1-H-Pentachlor-propen-(2) führt, wie schon Prins<sup>1</sup> fand, zum perchlorierten 1,2-Dimethylen-cyclobutan, dessen Entstehung Roedig und Mitarb.<sup>2,3</sup> durch die Annahme der intermediären Bildung von Tetrachlor-allen deuten. Das monomere Tetrachlor-allen war unter den beschriebenen Versuchsbedingungen bisher nicht nachweisbar.



Bei der Gasphasendehydrochlorierung von 1-H-Pentachlor-propen-(2) konnte nun erstmals monomeres Tetrachlor-allen isoliert werden. Hierzu wurde das Pentachlor-propen bei 150° bis 170° und Drucken von 10<sup>-3</sup> bis 10<sup>-1</sup> mm Hg über festes, in einem Glasrohr von einem Meter Länge und 28 mm Durchmesser befindliches granuliertes Kaliumhydroxyd geleitet, welches durch vorheriges Erhitzen bis auf einen Erstarrungspunkt von circa 200° gebracht und mit 30 Vol. % Calciumoxyd gleicher Korngröße (5 mm Ø) gemischt worden ist, um ein Verstopfen des Reaktionsrohres durch das stark

<sup>1</sup> H.J. Prins, J. Prakt. Chem. [2] 89, 421 (1914); Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 68, 898 (1949).

<sup>2</sup> A. Roedig und P. Bernemann, Liebigs Ann. 600, 5 (1956), Fussnote 9.

<sup>3</sup> A. Roedig und H. Niedenbrück, Chem. Ber. 90, 674, 676 (1957).

aufquellende Kaliumhydroxyd während des Versuches zu verhindern. Der Durchsatz betrug 21.45 g 1-H-Pentachlor-propen-(2) in vier Stunden. Während dieser Zeit hatten sich in der unmittelbar hinter dem Reaktionsrohr angebrachten und auf  $-75^{\circ}$  gekühlten Falle 19 g eines farblosen Kondensates gesammelt. In einer zweiten, mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle wurden, allerdings nur bei Verwendung technischen Calciumoxydes, geringe Mengen (bis zu 0.2 g) Acetylen kondensiert. Das dehydrochlorierte Reaktionsprodukt ist monomeres Tetrachlor-allen. Das Infrarot-Spektrum, aufgenommen unmittelbar nach dem Auflösen in Tetrachlorkohlenstoff, besitzt drei scharfe

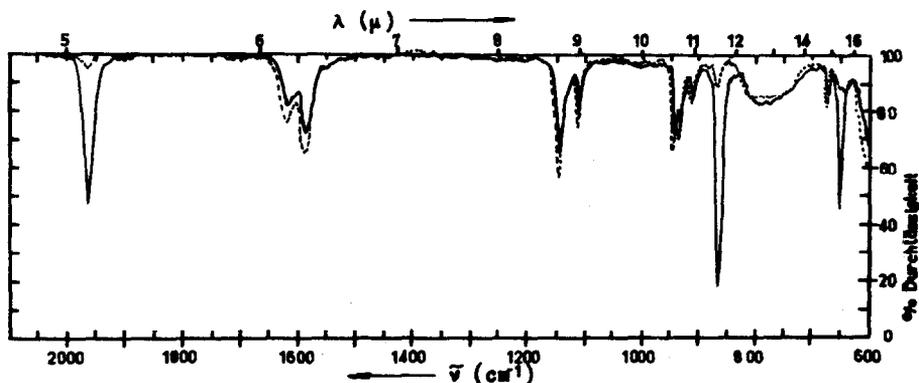


FIG. 1

Konzentration: 30.48 g  $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}-\text{CCl}_2$  in 1000 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst

— gemessen unmittelbar nach Herstellen der Lösung  
 ---- gemessen nach 4 Stdn. 10 Min.

ausgeprägte Absorptionsbanden bei  $1962\text{ cm}^{-1}$ ,  $865\text{ cm}^{-1}$  und  $652\text{ cm}^{-1}$ . Nach Wotiz, Celmer und Mancuso<sup>4,5</sup> zeigen Allene zwei charakteristische Banden in den Bereichen von  $1950\text{ cm}^{-1}$  und  $850\text{ cm}^{-1}$ . Beim Stehenlassen oder schneller beim Erwärmen der Tetrachlorkohlenstofflösung nimmt die Intensität der drei erwähnten Banden stetig bis zum völligen Verschwinden ab. Es resultiert

<sup>4</sup> J.H. Wotiz und W.D. Celmer, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1860 (1952).

<sup>5</sup> J.H. Wotiz und D.E. Mancuso, *J. Org. Chem.* **22**, 207 (1957).

ein Spektrum, welches in allen Einzelheiten identisch ist mit dem des Dimerisationsproduktes (Schmp.:  $93^{\circ}$ ). Mit Hilfe des I.R.-Spektrums lässt sich auch die Bildung des monomeren Tetrachlor-allens bei der Enthalo-genierung von 1-H-Pentachlor-propen-(2) mit K-Butylat in  $\text{CCl}_4$  bei  $-10^{\circ}$  nachweisen<sup>6</sup>. Man kann die Dimerisationsgeschwindigkeit durch zeitliche Änderung der Extinktion bei  $865\text{ cm}^{-1}$  wie unten angegeben verfolgen.

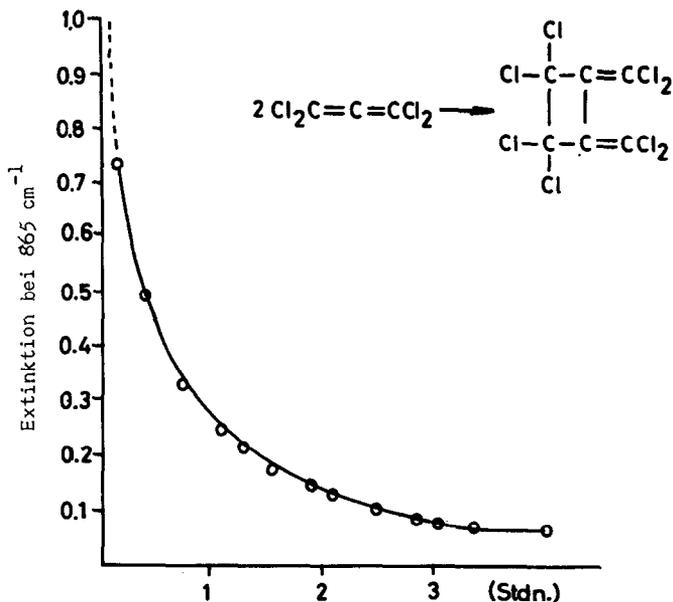


FIG. 2

Temperatur:  $30^{\circ}$  (nicht thermostatisiert)  
 Anfangskonzentration (extrapoliert): 30.48 g Tetra-  
 chlor-allen, gelöst in 1000 ml  $\text{CCl}_4$ .

I.R.-Absorption, gemessen in  $\text{CCl}_4$ : 642, 675, 912, 935, 945, 1112, 1145,  
 1585, 1588, 1620 [ $\text{cm}^{-1}$ ].

Aus der Lösung lässt sich reines Dimeres (Schmp.:  $93^{\circ}$ ) isolieren [gef. (ber.): MG 354 (355.7), C 20.6 (20.25), Cl 79.8 (79.75)]. Tetrachlor-allen zeigt im Vergleich zum nicht chlorierten Allen<sup>7</sup> eine weitaus grössere Dimerisationstendenz.<sup>3</sup>

<sup>6</sup> R. Palm, Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m.b.H.

<sup>7</sup> A.T. Blomquist und J.A. Verdol, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 109 (1956).

Beim Erwärmen auf etwa  $10^{\circ}$  schmilzt das in der Kälte kristalline Monomere unter spontaner Dimerisation zum Prins'schen  $C_6Cl_8$  (Schmp.:  $93^{\circ}$ ). Dieses lässt sich gemäss Prins<sup>8</sup> in ein isomeres  $C_6Cl_8$  (Schmp.:  $183^{\circ}$ ) überführen, erniedrigt nicht den Mischschmelzpunkt mit authentischem  $C_6Cl_8$  (Schmp.:  $93^{\circ}$ ), gibt dagegen in Mischung mit einem anderen isomeren  $C_6Cl_8$  (Schmp.:  $94^{\circ}$ )<sup>3</sup> eine Schmelzpunktdepression um  $30^{\circ}$ .

---

<sup>8</sup> H.J. Prins, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 72, 260 (1953).