

nicht mehr restlos in Benzol, was durch Bildung höherer Polymere $[(PO_2(PPh)_3]_n$ ($n > 2$) zu erklären ist. Das IR-Spektrum von $P_4O_4(PPh)_6$ stimmt mit dem von $P_4(PPh)_6$ überein, mit dem Unterschied, daß zusätzlich eine P–O-Bande bei 8μ beobachtet wird.

Schluß

Faßt man die in den Abschnitten I bis V beschriebenen Ergebnisse zusammen, so kann man feststellen, daß der Phosphor gleich seinen beiden Nachbarn im Periodensystem, dem Silicium und Schwefel, höhergliedrige Ketten- und Ring-Moleküle zu bilden vermag. Die weitere Forschung auf diesem Gebiete verspricht daher eine

reiche Ernte und wird sicherlich nicht nur zur Schließung systematischer Lücken, sondern auch zur Erweiterung unserer Vorstellungen vom Bindungs- und Reaktionsverhalten des Phosphors beitragen. Insbesondere läßt sich aus den bisherigen Untersuchungen über organo-substituierte Polyphosphane P_nR_{n+2} die Hoffnung ableiten, daß außer dem bis heute allein bekannten Grundkörper P_2H_4 auch höhere geradkettige Polyphosphane P_nH_{n+2} , wie P_3H_5 und P_4H_6 , bei tieferer Temperatur isolierbar sein werden. Vielversprechende Hinweise hierfür finden sich bereits in der Literatur [27].

Eingegangen am 18. Juni 1963 [A 313]

[27] M. Baudler u. L. Schmidt, Naturwissenschaften 46, 577 (1959).

Verfahren zur Herstellung von Tetrachlorkohlenstoff aus Phosgen

VON PROF. DR. O. GLEMSE

UNTER MITARBEIT VON DR. J. SCHRÖDER, DR. K. KLEINE-WEISCHEDE, DR. BORIS MEYER,
DR. G. PEUSCHEL, R. FLÜGEL UND DR. D. VELDE

ANORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

Herrn Professor Dr.-Ing. Dr. h. c. Dr. h. c. Karl Winnacker zum 60. Geburtstag gewidmet

Tetrachlorkohlenstoff läßt sich aus Phosgen bei 300 bis 450 °C darstellen, wenn man die Reaktion durch Übergangsmetalle der V. bis VIII. Gruppe des Periodensystems auf Aktivkohle katalysiert. Statt Phosgen sind auch Kohlenmonoxid und Chlor als Ausgangsstoffe brauchbar.

Während man früher Tetrachlorkohlenstoff hauptsächlich aus Schwefelkohlenstoff und Chlor herstellte, wird heute die weitaus größte Menge durch Chlorierung von Methan gewonnen. Dabei entstehen nach



neben einem Mol Tetrachlorkohlenstoff 4 Mol Chlorwasserstoff, d. h. nur die Hälfte des eingesetzten Chlors wird zu Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt. Aus vielerlei Gründen war es wünschenswert, eine Synthese von Tetrachlorkohlenstoff zu finden, bei der kein Chlorwasserstoff anfällt oder das in die Reaktion eingesetzte Chlor quantitativ zu Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt wird. Diesen Bedingungen entspricht der Zerfall des Phosgens in Tetrachlorkohlenstoff und Kohlendioxyd nach



der, wie Stock und Mitarbeiter [1–3] sowie Fink und Bonilla [4] auf Grund thermodynamischer Überlegungen fanden, möglich sein müsse. Nach den letztgenannten

[1] A. Stock u. W. Wustrow, Z. anorg. allg. Chem. 147, 245 (1925).

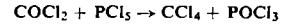
[2] A. Stock, W. Wustrow, H. Lux u. H. Ramser, Z. anorg. allg. Chem. 195, 140 (1931).

[3] A. Stock, H. Lux u. W. Wustrow, Z. anorg. allg. Chem. 195, 149 (1931).

[4] C. G. Fink u. C. F. Bonilla, J. physic. Chem. 37, 1135 (1933).

Autoren liegt das Gleichgewicht der Reaktion (2) bei 400 °C zu 70% auf der Seite des Tetrachlorkohlenstoffs. Aber weder Stock und Mitarbeiter noch Fink und Bonilla hatten bei ihren Experimenten Erfolg. Erstere erhielten beim Überleiten von Phosgen über Aktivkohle bei 400 °C im günstigsten Falle nur Spuren von Tetrachlorkohlenstoff. Sie kamen zu dem Schluß, daß der Phosgenerfall nach (2) bei 400 °C „in nachweisbarem Umfange unmöglich“ sei. Dasselbe Ergebnis erzielten Fink und Bonilla sowohl bei gleicher Arbeitsweise als auch unter Verwendung von Aktivkohle, die mit Nickel-, Kupfer-, Kobalt-, Eisen(III)- oder Chrom(III)-sulfat präpariert war.

Erst 1957 gelang es Haszeldine und Iserson [5], Phosgen mit Phosphorpentachlorid und Aktivkohle durch 18,5-stündiges Erhitzen im Autoklaven auf 365 bis 375 °C bis zu 70% zu Tetrachlorkohlenstoff und $POCl_3$ umzusetzen nach



Kung [6] wurde ein Verfahren patentiert, bei dem sich aus Phosgen unter Verwendung von Friedel-Crafts-Ka-

[5] R. N. Haszeldine u. H. Iserson, J. Amer. chem. Soc. 79, 5801 (1957); Brit. Pat. 855785 (7. Febr. 1957).

[6] F. E. Kung, Deutsche Auslegeschrift 1048896; US-Pat. 2892875 (15. Nov. 1956).

talysatoren wie AlCl_3 und FeCl_3 unter Drucken bis zu 186 atm Tetrachlorkohlenstoff in Ausbeuten bis zu 86% bildet.

Die Arbeiten, aus Phosgen bei Atmosphärendruck Tetrachlorkohlenstoff herzustellen, wurden im Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen 1954 auf Grund einer von der Farbwerke Hoechst AG. gegebenen Anregung begonnen [7].

Ausgedehnte Versuche zeigten, daß die Übergangsmetalle der V. bis VIII. Gruppe des Periodensystems, insbesondere Mo und W, auf Aktivkohle den Zerfall von Phosgen in Tetrachlorkohlenstoff und CO_2 katalysieren. Vorteilhaft ist dabei eine Temperatur zwischen 300 und 450 °C.

Apparatur

In Abbildung 1 ist die verwendete Apparatur schematisch dargestellt.

Für die Reaktionszone werden zwei verschiedene Quarzspiralen S mit je 12 Windungen verwendet, die sich auf 400 mm mit einer lichten Weite von 125 mm verteilen. Der Rohrdurchmesser der einen Spirale beträgt 15, der der anderen 20 mm. Über Normalschliffe ist das Reaktionsrohr auf einer Seite über einen Strömungsmesser V, ein Trockenrohr

einstellen, wenn man die Glasbombe in ein 20-l-Glasgefäß mit Kühlwasser einhängt und die Temperatur des Wassers mit einem Eintauchthermostaten regelt. Vor und nach jedem Versuch wurde das Aufbewahrungsgefäß mit Phosgen auf 0,01 g genau gewogen und aus der Reaktionsdauer die Strömungsgeschwindigkeit berechnet.

Die in den Kühlfallen aufgefangenen Reaktionsprodukte (CCl_4 , etwas CO_2 , COCl_2) wurden mit etwa 60-proz. Kalilauge vorsichtig hydrolysiert. Tetrachlorkohlenstoff wird von 60-proz. Kalilauge nicht angegriffen. Aus Phosgen entstehen dabei unter starker Wärmeentwicklung Kaliumchlorid, das zum Teil in der Falle auskristallisiert, Kohlenmonoxyd, Chlor und Kohlendioxid.

Nach Beendigung der Hydrolyse wird der Tetrachlorkohlenstoff von der wässrigen Phase abgetrennt, mit verd. Kalilauge gewaschen, um Spuren von Phosgen zu entfernen und anschließend destilliert. Das Destillat wird über Calciumchlorid getrocknet und ausgewogen.

Der aus Phosgen hergestellte Tetrachlorkohlenstoff ist, wie aus dem Infrarotspektrum hervorgeht, nach einmaliger Destillation über wässriger Kalilauge und anschließendem Trocknen über Calciumchlorid reiner als käuflicher technischer Tetrachlorkohlenstoff. Hexachlor-

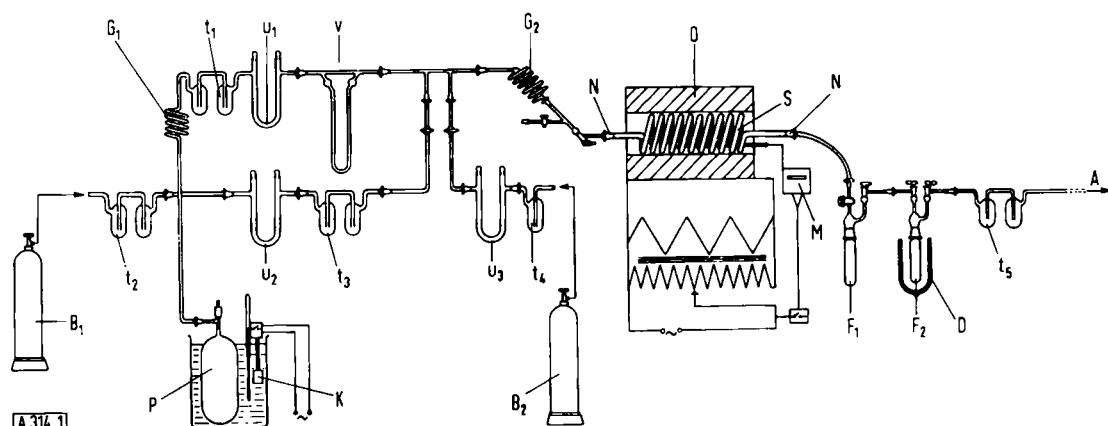


Abb. 1. Apparatur zur Herstellung von Tetrachlorkohlenstoff aus Phosgen.

P Glasbehälter mit Phosgen, K Eintauchthermostat, $B_{1,2}$ Druckflaschen (Trägergas), $t_{1,2} \dots$ Blasenzähler, $U_{1,2} \dots$ Trockenrohr, V Strömungsmesser, $G_{1,2}$ Ausgleichspirale, N Normalschliff, O Reaktionsofen, S Quarzspirale, M Temperaturregler, $F_{1,2}$ Kondensationsfalle, D Dewargefäß, A zum Abzug.

U_1 - als Trockenmittel werden Calciumchlorid und Phosphorpentoxid verwendet - und den Blasenzähler t_1 mit dem Aufbewahrungsgefäß P für Phosgen verbunden. Auf der anderen Seite schließen sich an die Reaktionszone zwei Fallen F_1 und F_2 an. Den Abschluß bildet der Blasenzähler t_5 . Das am Ende der Apparatur entweichende Gas wird zum Abzug geleitet. Zwei weitere Anschlüsse (für verschiedene Gase B_1 und B_2), die über Trockensysteme mit dem Reaktionsrohr verbunden sind, vervollständigen die Apparatur. Die Spiralen G_1 und G_2 sollen unnötige Spannungen verhindern und dienen zum leichteren Auswechseln der Quarzspiralen oder des Aufnahmegefäßes für Phosgen. Die Apparatur besteht mit Ausnahme der Quarzspiralen aus Jenaer Geräteglas. Phosgen wurde in Stahlflaschen bezogen und je nach Bedarf in die Glasbombe, die als Aufbewahrungsgefäß diente, überdestilliert.

Die Strömungsgeschwindigkeit des Phosgens läßt sich während des Versuchs mit Hilfe des Schliffreduzierventils am Aufbewahrungsgefäß hinreichend gleichmäßig

äthan konnte in nennenswerten Mengen nicht nachgewiesen werden.

Bei der Herstellung des Katalysators kann man entweder die Chloride der Übergangsmetalle der V. bis VIII. Gruppe des Periodensystems auf die Aktivkohle aufdampfen oder Salze der Übergangsmetalle in löslicher Form auf die Aktivkohle auftragen, nach dem Trocknen mit Wasserstoff reduzieren und anschließend, am besten bei Zimmertemperatur, mit Phosgen oder Chlor chlorieren.

Der Umsatz von Phosgen zu Tetrachlorkohlenstoff beträgt bei einer Strömungsgeschwindigkeit des Phosgens von 0,931/h 60%, wenn man mit Wolframhexachlorid auf Aktivkohle Katalon F 12 (Hersteller: Degussa) bei 500 °C arbeitet. Wird mit einem Mischkatalysator aus MoCl_5 und WCl_6 auf Aktivkohle Katalon F 12 bei 400 °C gearbeitet, so zeigt sich die überraschende Tatsache, daß trotz sinkenden Umsatzes die Leistung des

[7] DBP 1092895 (2. Apr. 1957) Erfinder O. Glemser, G. Peuschel u. R. Flügel, und DBP 112727 (1. Aug. 1959) Erfinder O. Glemser.

Katalysators steigt. Unter Leistung wird dabei die Menge an Tetrachlorkohlenstoff in g verstanden, die pro g Katalysator und pro Stunde gebildet wird (vgl. Abb. 2).

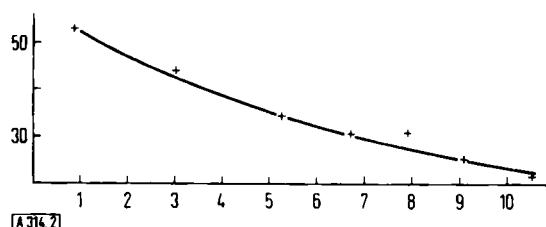


Abb. 2. Umsatz von COCl_2 zu CCl_4 bei steigender Strömungsgeschwindigkeit.

Ordinate: Umsatz zu CCl_4 [%]

Abszisse: Strömungsgeschwindigkeit von COCl_2 [l/h]

Wie man an Hand der graphischen Darstellung erkennen kann, wird bei einer Strömungsgeschwindigkeit des Phosgens von 10 l/h noch ein Umsatz zu Tetrachlorkohlenstoff von 24 % erzielt. Durch längere Verweilzeit des Phosgens am Katalysator, die sich durch Vergrößerung des Katalysatorvolumens erreichen läßt, kann man den Umsatz von Phosgen zu Tetrachlorkohlenstoff bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten weiterhin steigern.

Es ist interessant, daß bei Verwendung gleicher Mengen an Ammoniummolybdat, aber verschiedener Aktivkohlesorten bei sonst gleichen Bedingungen (Tempera-

tur, Katalysatorvolumen, Strömungsgeschwindigkeit) unterschiedliche Umsätze an Phosgen zu Tetrachlorkohlenstoff gefunden wurden. Die nach der Jodadsorptionsmethode durchgeführte Oberflächenbestimmung der verschiedenen Aktivkohlen ergibt eine lineare Abhängigkeit des Umsatzes von der Oberfläche der verwendeten Aktivkohle, siehe Abbildung 3.

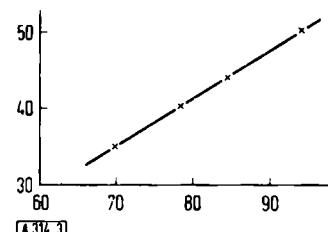
Abb. 3. Abhängigkeit des Umsatzes von COCl_2 zu CCl_4 von der Oberfläche der Aktivkohle.

Ordinate:

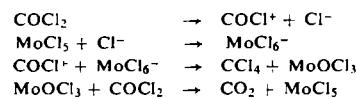
Umsatz zu CCl_4 [%]

Abszisse:

Jodadsorption [%]



Es wird angenommen, daß die Bildung von Tetrachlorkohlenstoff aus Phosgen über nachstehende Stufen abläuft, wobei dahingestellt bleibt, ob nicht auch Radikalreaktionen möglich sind.



Ein weiterer Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß man an Stelle von Phosgen auch von Kohlenmonoxyd und Chlor ausgehen kann.

Eingegangen am 4. Juni 1963 [A 314]

Synthesen von s-Triazin und substituierten s-Triazinen

von PROF. DR. H. BREDERECK, DR. F. EFFENBERGER, DR. ALFRED HOFMANN
UND DIPL.-CHEM. M. HAJEK

INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER TH STUTTGART

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Dr. h. c. Karl Winnacker zum 60. Geburtstag gewidmet

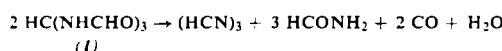
In der letzten zusammenfassenden Darstellung unserer Untersuchungen auf dem Säureamid-Gebiet [1] hatten wir u. a. über Darstellung und Reaktionen des Trisformaminomethans berichtet. Die weitere Beschäftigung mit dieser Verbindung führte zu einfachen Synthesen vornehmlich von Heterocyclen. Im Rahmen dieser Synthesen wurden für Formylierung und Ringschluß außer Trisformaminomethan noch andere Verbindungen wie Ameisensäureester, Orthoameisensäureester, Formamidin, Dimethylformamidacetal und Formamid eingesetzt. Über einen Teil dieser neuen Untersuchungen soll im folgenden berichtet werden.

I. Einleitung

Erhitzen des Trisformaminomethans über den Schmelzpunkt (165 bis 166 °C) führt zum s-Triazin. Zur Klärung dieser im Rahmen eines Zerfallsprozesses ablaufenden Triazin-Bildung haben wir den Zerfall des Trisformaminomethans (1) untersucht [2]. Durch weit-

[1] H. Bredereck, R. Gompper, H. G. v. Schuh u. G. Theilig, Angew. Chem. 71, 753 (1959).

gehend vollständige Erfassung der Zerfallsprodukte Triazin, Formamid und Kohlenmonoxyd ermittelten wir folgende Zerfallsgleichung:



Aus dieser Gleichung läßt sich folgender Reaktionsverlauf ableiten:

[2] H. Bredereck, F. Effenberger u. A. Hofmann, Chem. Ber., im Druck; A. Hofmann, Diplomarbeit, Technische Hochschule Stuttgart, 1961.