

196. Ernst Müller und Anton Luber: Über die Einwirkung von ultravioletem Licht auf Halogen-kohlenwasserstoffe, I. Mitteil.: Die Einwirkung auf Tetrachlor-äthan.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 14. Mai 1932.)

In der Abhandlung „Über Halogenverbindungen der Butan-Reihe“¹⁾ wurde erwähnt, daß ultraviolettes Licht aus Tetrachlor-äthan Chlorwasserstoff abspaltet. Wir haben nun diese Einwirkung von kurzwelligem Licht auf Tetrachlor-äthan näher untersucht.

Unsere Versuchs-Anordnung bestand aus einem zylindrischen Gefäß von etwa 800 ccm Inhalt, auf das eine Quecksilber-Eintauchlampe gasdicht aufgeschliffen war. In den Boden war ein Glasrohr mit Sinterplatte eingeschmolzen, welches zum Einleiten von Gasen diente. Durch die Glashaube des Gefäßes führten die Zuleitungen für den Strom. Außerdem war in sie ein Rückflußkühler eingesetzt, von dem aus ein Rohr in vorgelegtes Wasser führte, welches den abgespaltenen Chlorwasserstoff aufnahm. Damit sich dieser nicht in der Reaktionsflüssigkeit anhäufte, wurde er durch einen Luftstrom in das vorgelegte Wasser gesaugt. Zugleich wurde auf diese Weise ein Durchrühren der Flüssigkeit erreicht. Um den Einfluß der Wärme auszuschalten, befand sich das Gefäß in einer Wanne, die dauernd von kaltem Wasser durchströmt wurde.

590 g (3,5 Mol.) 1.1.2.2-Tetrachlor-äthan wurden so 26 Tage lang belichtet. Die Lampe wurde mit 220 Volt Gleichstrom und einer Stromstärke von 2.2 Amp. betrieben. Das vorgelegte Wasser reagierte schon nach einigen Stunden stark sauer, weshalb es mehrfach gewechselt und die jeweils entstandene Salzsäure-Menge titriert wurde. Die bei diesem Versuch im ganzen abgespaltene Menge Chlorwasserstoff betrug 180.9 g (rd. 5 Mol.).

Dann wurde die Flüssigkeit destilliert. An der Wand des Gefäßes hatten sich wenig weiße Kryställchen abgesetzt, die als Oxalsäure erkannt wurden. Bei der Destillation der Flüssigkeit unter vermindertem Druck (10 mm) ging der erste Anteil bei 49° über und erwies sich als unverändertes Tetrachlor-äthan. Dann stieg der Siedepunkt sehr rasch auf 85° und blieb hier längere Zeit unverändert. Dabei destillierten 107 g einer dicken, farblosen Flüssigkeit über. Der Rückstand im Kolben erstarrte beim Abkühlen zu einem braun gefärbten Krystallbrei.

Die bei 10 mm Druck und 85° siedende Flüssigkeit erstarrte bei längerem Abkühlen im Kältegemisch vollständig zu einer schneeweißen Krystallmasse, die bei +10.85° schmolz. Sie ist mit Wasser völlig mischbar, die wäßrige Lösung reagiert stark sauer; der Schmelzpunkt²⁾, wie auch die Bestimmung des Chlorgehaltes und der Alkaliverbrauch bei der Neutralisation zeigten, daß reine Dichlor-essigsäure entstanden war.

0.2669 g Sbst.: 0.5901 g AgCl.

$C_2H_2O_2Cl_2$. Ber. Cl 55.02. Gef. Cl 54.70.

Der krystallisierte Rückstand wurde 2-mal aus Alkohol umgelöst, wobei 6 g einer weißen Verbindung erhalten wurden, die bei 81° schmolz. Sie wurde als das seither noch nicht beschriebene Oktachlor-butan erkannt, das derbe Krystalle von rhombischer Begrenzung bildet und sich in allen ge-

¹⁾ E. Müller u. F. Hüther, B. **64**, 599 [1931].

²⁾ Pickering, Journ. Amer. chem. Soc. **67**, 667.

bräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht auflöst. Sein Geruch erinnert deutlich an Honig.

0.1632 g Sbst.: 0.0857 g CO₂, 0.0172 g H₂O. — 0.1789 g Sbst.: 0.0956 g CO₂, 0.0170 g H₂O. — 0.1737 g Sbst.: 0.5921 g AgCl. — 0.4276 g Sbst. in 22.01 g Benzol: $\Delta = 0.372^\circ$.

C₄H₂Cl₆, Ber. C 14.38, H 0.60, Cl 85.02, Mol.-Gew. 333.7.
Gef. „ 14.32, 14.57, „ 1.10, 0.67, „ 84.33, „ 336.3.

Die Einwirkung des ultravioletten Lichtes auf Tetrachlor-äthan verläuft wohl folgendermaßen: Zunächst wird von einem Kohlenstoffatom 1 Mol. HCl losgelöst. Der Rest CHCl₂.CCl< nimmt nun Sauerstoff auf und bildet Dichlor-acetylchlorid. Offenbar bewirkt das kurzwellige Licht außer der HCl-Abspaltung eine Zerlegung des durchgeleiteten Luft-Sauerstoffs zu O-Atomen, die sich sofort in der eben beschriebenen Weise anlagern. Dieser Vorgang verläuft jedenfalls viel schneller als die Vereinigung zweier Reste CHCl₂.CCl< zu Hexachlor-buten. Da die Luft-Feuchtigkeit bei diesem Versuch nicht ausgeschlossen war, fand sofortige Hydrolyse des Dichlor-acetylchlorids statt.

Eine Bestätigung der Annahme, daß sich aus dem Luft-Sauerstoff durch die Bestrahlung mit kurzwelligem Licht besonders wirksame, angeregte O-Atome bilden, zeigt sich in der Wegnahme je eines H-Atoms aus 1 Mol. Tetrachlor-äthan und der Verknüpfung der so entstandenen Reste CHCl₂.CCl₂— zu dem oben beschriebenen Oktachlor-butan, das nur so aus dem Tetrachlor-äthan entstanden sein kann. Auf anderem Wege ist die Darstellung dieser bemerkenswerten Verbindung noch nicht gelungen, denn mit wachsender Länge der Kohlenstoffkette wächst auch die Schwierigkeit, mit der sich eine größere Zahl negativer Substituenten in einen Kohlenwasserstoff einführen läßt.

Eine ähnliche Wirkung des Sauerstoffs auf Chloroform bei der Einwirkung kurzwelligen Lichtes erwähnt A. Kailan³⁾, wobei geringe Mengen Hexachlor-äthan beobachtet wurden. Wir haben einen solchen Versuch mit größeren Mengen Chloroform zur Bestätigung unserer oben beschriebenen Annahme durchgeführt und gefunden, daß aus 620 g Chloroform in 2 Tagen unter Durchleiten von feuchter Luft neben Phosgen 6 g Hexachlor-äthan entstehen.

Um die oben vermutete Bildung von Dichlor-acetylchlorid bei der Bestrahlung des Tetrachlor-äthans zu beweisen, wurde ein Versuch unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Vor allem wurde der Luft-Strom sorgfältig getrocknet und das zum Auffangen des entstehenden Chlorwasserstoffs bestimmte Wasser von dem eigentlichen Reaktionsgefäß durch Chlorcalcium-Röhren getrennt.

840 g (5 Mol.) Tetrachlor-äthan wurden unter diesen Bedingungen 24 Tage lang bestrahlt. Die Menge des dabei abgespaltenen Chlorwasserstoffs betrug 152.4 g (rd. 4,2 Mol.). Das Reaktionsprodukt war eine an der Luft stark rauchende, heftig riechende Flüssigkeit. Eine Abscheidung von Kristallen wurde hier nicht beobachtet. Da beim Abdestillieren der Flüssigkeit keine Verbindung von einheitlichem Siedepunkt abgetrennt werden konnte, wurde bis 165° abdestilliert und die so gewonnene Flüssigkeit in folgender Weise untersucht: 40 g wurden mit Eisstückchen versetzt. Nach 2 Min. begann eine lebhafte Erwärmung, das Eis schmolz, und es bildeten sich

³⁾ Kailan, Monatsh. Chem. 38, 551 [1917].

2 Schichten. Die untere bestand aus unverändertem Tetrachlor-äthan, die obere wäßrige reagierte stark sauer. Sie wurde im Vakuum vom Wasser befreit und bei 15 mm Druck destilliert. Sdp. 90°. Im Kältegemisch erstarrte die Flüssigkeit vollständig zu weißen Krystallen, die bei 10.7° schmolzen. Die Ausbeute betrug 8,5 g reine Dichlor-essigsäure; aus 460 g, der Gesamtmenge der abdestillierten Flüssigkeit, hätte man also 97 g Dichlor-essigsäure erhalten.

Zur unmittelbaren Erkennung des mit unverändertem Tetrachlor-äthan vermischten Dichlor-acetylchlorids wurde ein Teil der Flüssigkeit unter guter Kühlung mit gasförmigem trockenem Ammoniak gesättigt, wobei eine äußerst heftige Einwirkung stattfand. Dabei schied sich eine feste, weiße Masse aus. Sie wurde vom Tetrachlor-äthan abgesaugt, durch Lösen in Äther vom Chlorammonium getrennt und die ätherische Lösung eingedampft. Die dabei entstehenden weißen Krystalle wurden mit kaltem Äther gewaschen und schmolzen bei 96°, dem Schmp. des Dichlor-acetamids. Dadurch, sowie durch die Bildung der Dichlor-essigsäure bei der Zersetzung mit Eis ist die Entstehung des Dichlor-acetylchlorids bei der Bestrahlung von Tetrachlor-äthan mit kurzweiligem Licht bei Gegenwart trocknen Sauerstoffs erwiesen.

Der Destillations-Rückstand bei diesem Versuch war eine zähe, dunkle Masse, aus der 6 g einer weißen Verbindung gewonnen wurden, die bei 81° schmolz. Die Bestimmung des Misch-Schmp. mit dem oben gewonnenen Oktachlor-butan zeigte, daß diese Verbindung auch hier wieder entstanden war.

Die Dichlor-essigsäure ist gegen atomaren Sauerstoff recht beständig. Jedoch zeigt die oben erwähnte Bildung geringer Mengen von Oxalsäure, daß die Dichlor-essigsäure ebenfalls noch unter dem Einfluß der Bestrahlung und gleichzeitigem Durchleiten feuchter Luft etwas Chlorwasserstoff abspaltet, Sauerstoff anlagert und zu Oxalsäure hydrolysiert wird.

Um festzustellen, ob die Veränderung des Tetrachlor-äthans vielleicht durch im ultravioletten Licht gebildetes Ozon bewirkt war, wurde reines Tetrachlor-äthan mehrere Tage mit Ozon bei Zimmer-Temperatur behandelt. Das Ozon löste sich mit schön blauer Farbe auf, aber die anschließend durchgeführte Destillation lieferte unverändertes Tetrachlor-äthan zurück. Die Wirkung des bestrahlten Luft-Sauerstoffs ist also wohl auf die Bildung von Sauerstoffatomen zurückzuführen, die durch Aufnahme von Energie-Quanten besonders wirksam werden.

Wir führen zurzeit die Untersuchung der Einwirkung des kurzweiligen Lichtes auf andere Halogen-kohlenwasserstoffe und verwandte Verbindungen durch.

Der Firma Dr. Alexander Wacker G. m. b. H., München, die uns freundlichst das Tetrachlor-äthan überließ, sowie der Firma Knoll A.-G., Ludwigshafen, die uns in lebenswürdiger Weise die Eintauchlampe zur Verfügung stellte, möchten wir auch hier unseren verbindlichsten Dank aussprechen. Ferner sind wir der Forschungs-Gemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für ihre wertvolle Unterstützung besonders dankbar.