

402. Ernst Müller und Kurt Ehrmann:
Über die Einwirkung von ultravioletem Licht auf Halogen-kohlen-
wasserstoffe (II. Mitteil.).

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

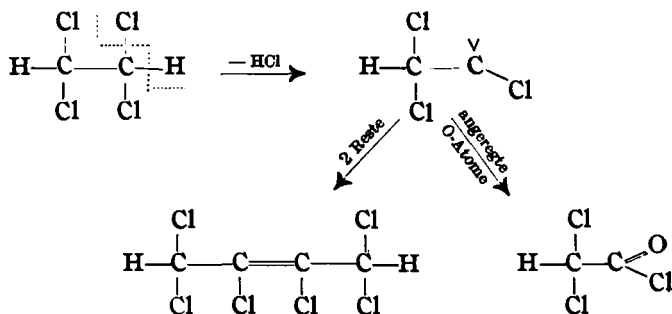
(Eingegangen am 14. August 1936.)

In der I. Mitteilung¹⁾ wurde berichtet, daß beim Bestrahlen von Tetrachlor-äthan mit dem Licht einer Quecksilberdampflampe unter Durchleiten von Luft aus dem Tetrachlor-äthan Chlorwasserstoff abgespalten wird und neben kleinen Mengen anderer Verbindungen Dichlor-acetylchlorid entsteht. Zur Erklärung dieser Einwirkung wurde angenommen, daß zunächst aus dem Tetrachlor-äthan aus 1.1-Stellung 1 Mol. Chlorwasserstoff abgespalten wird und der verbleibende Rest durch das kurzwellige Licht gebildeten atomaren Sauerstoff anlagert, wobei die Geschwindigkeit dieser Anlagerung größer sei als die der Vereinigung von zwei solchen Resten zum Hexachlor-buten. Ferner wurde die Bildung kleiner Mengen Oktachlor-butan beobachtet, die wohl durch eine nebenher verlaufende Oxydation zu erklären war.

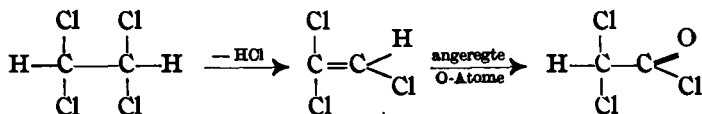
Weitere Versuche gestatten nunmehr eine eindeutige Erklärung der Umsetzung. Wir haben dabei noch eine Reihe anderer Kohlenwasserstoffe zur Untersuchung herangezogen.

Tetrachlor-äthan kann unter den genannten Bedingungen auf drei verschiedenen Wegen in Dichlor-acetylchlorid übergehen:

1) In der erwähnten Abhandlung wird folgender Verlauf der Umsetzung angenommen:



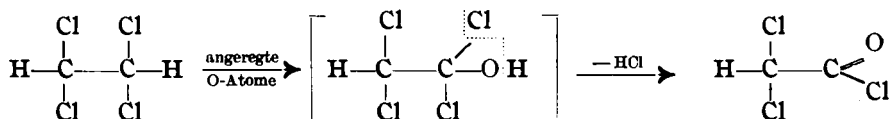
2) Der Chlorwasserstoff wird aus 1.2-Stellung abgespalten:



Auch dieser Verlauf ist gut denkbar. Wie aus der Beschreibung der Versuche hervorgeht, entsteht nämlich auch bei der Bestrahlung von Trichlor-äthylen im Sauerstoffstrom Dichlor-acetylchlorid. Außerdem ist bekannt, daß Tetrachlor-äthan beim Kochen mit Alkali in Trichlor-äthylen übergeht.

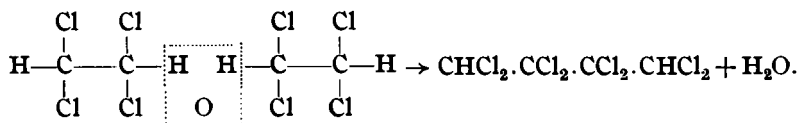
¹⁾ E. Müller u. A. Luber, B. **65**, 985 [1932].

3) Das Tetrachlor-äthan wird zuerst oxydiert, und dann erst wird der Chlorwasserstoff abgespalten:



Wären nun die Annahmen 1 und 2 richtig, so müßte man bei der Bestrahlung von Tetrachlor-äthan beispielsweise in einem Stickstoffstrom entweder Hexachlor-buten oder Trichlor-äthylen erhalten. Bei einer 165 Stdn. lang durchgeführten Bestrahlung von Tetrachlor-äthan unter Durchleiten von trockenem Stickstoff beobachteten wir jedoch weder eine Abspaltung von Chlorwasserstoff noch eine andere Veränderung. Auch Pentachlor-äthan und Trichlor-äthylen veränderten sich unter diesen Bedingungen nicht. Man muß daher annehmen, daß die Umsetzung auf die unter 3) geschilderte Weise verläuft. Es kommt nämlich noch hinzu, daß 1.2-Dichlor-äthan vom Licht der Quecksilberdampflampe so gut wie nichts absorbiert. Gerade diese Verbindung wird aber bei der Bestrahlung in Gegenwart von Sauerstoff verhältnismäßig stark verändert. Dies dürfte aber nicht eintreten, wenn die Veränderung der Verbindung mit der Abspaltung von Chlorwasserstoff begänne, denn im Hinblick auf die geringe Absorption des Tetrachlor-äthans dürfte auf diese Verbindung selbst das kurzwellige Licht keinen nennenswerten Einfluß haben.

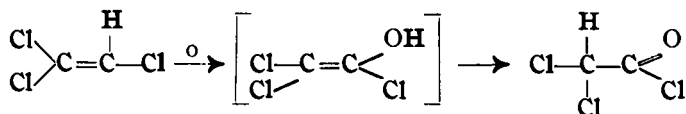
Außer der nunmehr wohl eindeutig geklärten hauptsächlichen Umsetzung können natürlich eine Reihe nebenher verlaufende Umsetzungen auftreten. So haben wir beispielsweise auch wieder kleine Mengen Oktachlor-butan erhalten, das wohl durch die Wirkung des bei der Bestrahlung gebildeten angeregten Sauerstoffs entsteht:



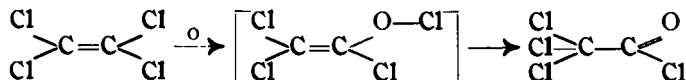
Beim Erhitzen von Tetrachlor-äthan mit Alkali, wobei Trichlor-äthylen entsteht, ist der Sauerstoff an der Umsetzung nicht beteiligt. Sowohl beim Kochen von Tetrachlor-äthan mit Kalkmilch in Gegenwart von Sauerstoff wie auch unter Ausschluß dieses Gases wandelt sich Tetrachlor-äthan fast vollständig in Trichlor-äthylen um. Da es nun nicht unmöglich schien, daß das Wasser eine Rolle spielte, haben wir anstelle von Kalkmilch vollkommen trocknes Pyridin mit ebenfalls vollständig trockenem Tetrachlor-äthan unter Rückflußkühlung und völligem Ausschluß von Feuchtigkeit gekocht. Auch hierbei ging das Tetrachlor-äthan glatt in Trichlor-äthylen über, wobei sich das Pyridin in sein Chlorhydrat umwandelte.

1.2-Dichlor-äthan liefert bei der Bestrahlung mit kurzwelligem Licht in Gegenwart von trockenem Sauerstoff Monochlor-essigsäure. Pentachlor-äthan geht unter den selben Bedingungen glatt in Trichlor-acetylchlorid über; Trichlor-äthylen wandelt sich in Dichlor-acetylchlorid um, wobei jedoch nur Spuren von Chlorwasserstoff auftreten. Da sich

die Verbindung in Gegenwart von Stickstoff bei der Bestrahlung nicht verändert, geht die Einwirkung unter den zuerst genannten Bedingungen wohl wie folgt vor sich:



Tetrachlor-äthylen geht in Trichlor-acetylchlorid über:



Ein besonderes Verhalten, das noch weiterer Aufklärung bedarf, zeigen das *symm.* und *asymm.* Dichlor-äthylen. Beide Substanzen spalten besonders große Mengen HCl ab (auch im N₂-Strom) und liefern dabei harzartige Produkte. Es wird sich hier wohl um Polymerisationserscheinungen handeln, die die bei den andern Substanzen gezeigten Reaktionen überwiegen.

Bei den Substanzen der Äthylenreihe wäre auch die Bildung von Phosgen denkbar. Besondere Versuche zeigten jedoch, daß unter den von uns benützten Bedingungen dieses Gas nicht entstand.

Monochlor-benzol wird beim Bestrahlen in Gegenwart von Sauerstoff nicht verändert. Aromatische Verbindungen mit Halogen in der Seitenkette verhalten sich jedoch ähnlich wie die beschriebenen aliphatischen Verbindungen. So geht Benzylchlorid langsam in Benzoesäure über. Wahrscheinlich entsteht zunächst durch Anlagerung von Sauerstoff und Abspaltung von Chlorwasserstoff Benzaldehyd, der selbstverständlich sofort zu Benzoesäure oxydiert wird. Benzalchlorid liefert rasch und vollständig Benzoylchlorid.

Bei allen erwähnten Umsetzungen handelt es sich also primär wohl stets um die Wirkung des im kurzwelligen Licht besonders umsetzungsfähigen, angeregten Sauerstoffs.

Beschreibung der Versuche.

1) Absorptions-Spektren.

Um ein Bild von dem Anteil der Strahlung zu gewinnen, der von den benutzten Verbindungen im Ultraviolett absorbiert wird, haben wir ihre Absorptions-Spektren in diesem Gebiet aufgenommen. Wir benutzten einen Quarzspektrographen von Zeiß und als Lichtquelle eine kleine Quecksilberdampf Lampe, die bei 80 Volt Spannung mit 2.6 Amp. betrieben wurde. Für die Aufnahmen verwendeten wir Diapositivplatten von Perutz. Die Belichtungsdauer betrug 90 Sek., die Schichtdicke der untersuchten Verbindung übereinstimmend mit der im Versuchsgefäß 10 mm. Die folgenden Abbildungen zeigen jeweils das Quecksilber-Spektrum, darunter das Absorptions-Spektrum der angegebenen Verbindung.

2) Versuchsanordnung.

Für die Bestrahlung diente ein Rührgefäß mit einem schnell laufenden Wittschen Rührer, der den Umlauf der Flüssigkeit bewirkte, das mit einem Quarzringgefäß mit Wasserkühlung verbunden war. In dieses war die Quecksilberlampe eingeschliffen, die bei 220 Volt mit 2.6 Amp. betrieben wurde. Durch eine Glasverbindung vom Rühr-

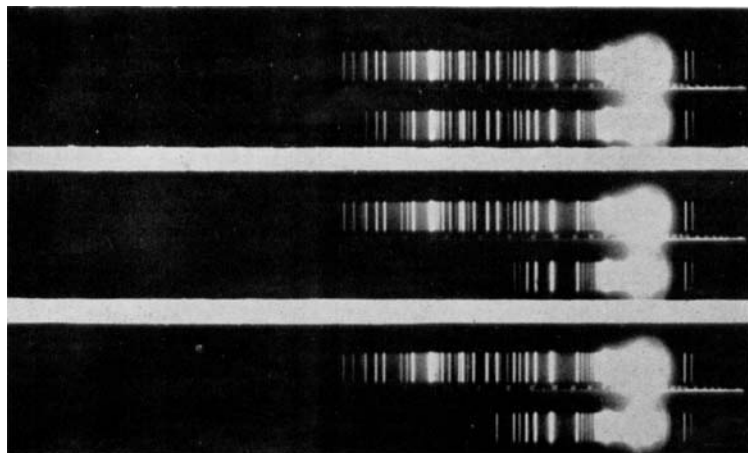
zum Bestrahlungsgefäß wurde die Flüssigkeit in dieses hineingedrückt. Durch eine Gaszuleitung konnte trockner Sauerstoff in langsamem Strom (etwa 4 Blasen in 10 Sek.) zugeführt werden. Durch ein vom Bestrahlungsgefäß zum Rührgefäß zurückführendes Glasrohr konnte mit einem Tropftrichter Flüssigkeit nachgefüllt werden und gleichzeitig daraus der Gasstrom entweichen. Das abziehende Gas strömte zunächst durch ein großes, mit wasserfreiem CaCl_2 gefülltes Rohr und dann durch eine mit Wasser beschickte Vorlage. Diese wurde von Zeit zu Zeit gewechselt und der Salzsäuregehalt bestimmt. Am oberen Teil des Rührgefäßes befand sich ein Quecksilberschluß. Bei der Bestrahlung niedrig siedender Stoffe (wie Dichlor-äthylen) bauten wir zwischen Vorlage und Bestrahlungsgefäß eine große doppelte Kühlschlange ein.

Die Bestrahlungsdauer betrug bei allen Versuchen etwa 8–10 Tage. In dieser Zeit war im allgemeinen eine zur Untersuchung des Verlaufs der Bestrahlung genügende Stoffmenge umgesetzt. Bei den meisten Verbindungen (1.2-Dichlor-, Tetra- und Pentachlor-äthan, Dichlor-äthylen, Benzyl- und Benzalchlorid) gab die Menge des abgespaltenen Chlorwasserstoffs über die Umsetzung vorläufigen Aufschluß. Weiterhin wurden die Bestandteile der nach der Bestrahlung zurückbleibenden Flüssigkeit durch Destillieren voneinander getrennt. Soweit Säurechloride entstanden waren, wurden sie zum Teil mittels Ammoniaks in das entsprechende Säureamid übergeführt und z. B. durch Bestimmung des Schmelz- und Mischschmelzpunkts erkannt, z. Tl. wurden sie mit Wasser verseift und die freie Säure bestimmt. Wenn wegen eines zu geringen Unterschiedes der Siedepunkte das Säurechlorid nicht abgetrennt werden konnte, wurde die erhaltene Flüssigkeit unmittelbar mit trockenem Ammoniak gesättigt und das Säureamid der Art und Menge nach bestimmt.

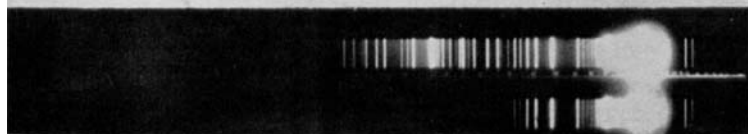
Die folgende Liste enthält eine Zusammenstellung der bei den Bestrahlungen im Sauerstoffstrom umgesetzten Stoffmengen und der dabei hauptsächlich entstandenen Stoffe.

Ausgangsstoff		Bestrahlungs- dauer in Stdn.	Abgespal- tene HCl- Menge in Mol.	Entstandene Verbindung	
Name	Menge in Mol.			Name	Menge in Mol. (Aus- beute)
1.2-Dichlor-äthan .	4.4	218.5	0.165	Monochlor-essigsäure ...	0.071
Tetrachlor-äthan .	3.3	128.0	0.600	Dichlor-acetylchlorid ...	0.280
Pentachlor-äthan..	3.0	145.0	0.180	Trichlor-acetylchlorid...	0.180
Trichlor-äthylen ..	4.9	152.0	Spuren	Dichlor-acetylchlorid ...	0.780
Perchlor-äthylen ..	3.9	99.0	Spuren	Trichlor-acetylchlorid...	0.206
Monochlor-benzol .	3.8	168.0	—	—	—
Benzylchlorid.....	2.8	170.5	0.046	Benzoessäure.....	0.044
Benzalchlorid	3.4	125.0	0.214	Benzoylchlorid.....	0.188
Dichlor-äthylen:					
<i>symm.</i> ..	4.5	176.0	0.489	Harze	
<i>asymm.</i> .	5.1	175.5	0.623	Harze	

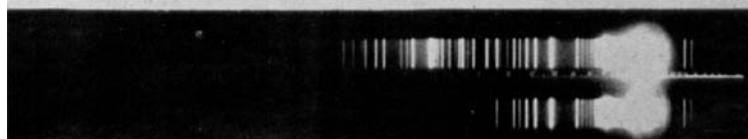
Der Justus-Liebig-Gesellschaft sowie der I.-G. Farbenindustrie, der Firma Dr. Alexander Wacker, München sowie der Firma Knoll A.-G., Ludwigshafen a. Rh., danken wir verbindlichst für ihre liebenswürdige Unterstützung bei der Durchführung dieser Untersuchungen.



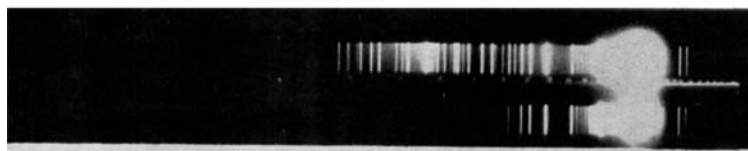
1,2-Dichlor-äthan



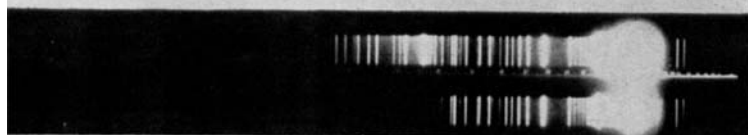
Tetrachlor-äthan



Pentachlor-äthan



asymm. Dichlor-äth



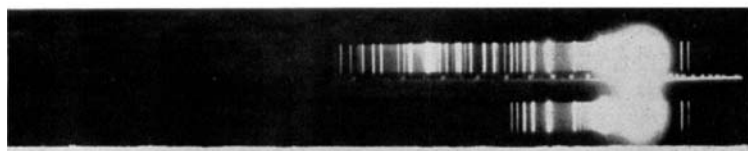
symm. Dichlor-äth



Trichlor-äthylen



Perchlor-äthylen



Monochlor-benzol



Benzylchlorid



Benzalchlorid