Reaktionsprodukt nicht mehr in Lösung bringen und auch nicht sublimieren. Zersetzungspunkt 144–146°. Ausbeute ca. 10 Prozent.

$\text{CF}_3\text{CSSRe}(\text{CO})_4$ (443,37)

Ber. C 16,25 S 14,46,

Gef. C 16,52 S 14,62.

Herrn Prof. Dr. Ing. H. BEHRENS danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Unser Dank gilt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen.

Die Strahlenchemie des Hexachlorbutadiens

1. Das System Cyclohexan/Hexachlorbutadien

The Radiation Chemistry of Hexachlorobutadiene

H. DRAWE und K. GRÜBEL

Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

(Z. Naturforsch. **24 b**, 1404–1407 [1969]; eingegangen am 11. Juni 1969)

Hydrogen chloride, cyclohexylchloride and the new compound $\text{C}_4\text{Cl}_5-\text{C}_6\text{H}_{11}$ (cyclohexylpentachlorobutadiene) are formed when mixtures of hexachlorobutadiene and cyclohexane are exposed to γ -radiation or 2 MeV-electrons from an accelerator. The mass- and IR-spectrometric analyses of the new product indicate that the C_6H_{11} -group is bound mainly to a primary C-atom of the hexachlorobutadiene. The 100 eV-yield of $\text{C}_4\text{Cl}_5-\text{C}_6\text{H}_{11}$ is of the order of 3.3 ± 0.15 molecules/100 eV. Because hexachlorobutadiene is a by-product in the technical synthesis of chlorine containing hydrocarbons' new reactions of this compound could be of industrial importance. A mechanism is formulated to explain the formation of the products.

Hexachlorbutadien ist ein technisch relativ leicht zugängliches Produkt, das als Lösungsmittel für Chlorierungen in der organischen¹ und anorganischen² Chemie, für die Spektroskopie^{3–13}, als Schmieröl-¹⁴ und Treibstoffzusatz¹⁵ und als Pesticid^{16–19} Verwendung findet. Wir führen strahlensynthetische Arbeiten mit Hexachlorbutadien durch, um zu zeigen, daß dieses in der klassischen Chemie

sehr indifferente Molekül^{20–22} unter der Einwirkung energiereicher Strahlung imstande ist, gezielte chemische Umsetzungen einzugehen. Fernerhin ist Hexachlorbutadien ein Abfallprodukt der großtechnischen Synthese von Chlorkohlenwasserstoffen und damit von industriellem Interesse; außerdem wurden mit diesem Produkt noch keine Radiolyse-Experimente durchgeführt. Bisher wurde die Radio-

¹ H. MÜLLER, E. MÜLLER u. A. MÜLLER, Österr. Pat. 183707 (1955).

² T. E. AUSTIN u. S. Y. TYREE, J. inorg. nuclear Chem. **14**, 141 [1960].

³ J. S. ARD, Analytic. Chem. **23**, 690 [1951].

⁴ J. S. ARD, Analytic. Chem. **25**, 1743 [1953].

⁵ A. D. CROSS, Introduction to Pract. IR-Spectroscopy. Butterworth, London 1964.

⁶ B. M. CATCHOUSE, S. E. LIVINGSTONE u. R. S. NYHOLM, J. chem. Soc. [London] **1957**, 4222.

⁷ R. H. HAGHES, J. MARTIN u. N. P. COGGESHALL, J. chem. Physics **24**, 489 [1956].

⁸ T. C. WADDINGTON, J. chem. Soc. [London] **1958**, 4341.

⁹ J. R. FERRARO, J. inorg. nuclear Chem. **10**, 319 [1959].

¹⁰ R. H. NUTTAL, D. W. A. SHARP u. T. C. WADDINGTON, J. chem. Soc. [London] **1960**, 4965.

¹¹ R. D. W. KEMMIT, R. H. NUTTAL u. D. W. A. SHARP, J. chem. Soc. [London] **1960**, 46.

¹² R. MECKE u. W. KUTZELNIGG, Spectrochim. Acta [London] **16**, 1216 [1960].

¹³ J. P. MATHIEU u. H. POUTET, Spectrochim. Acta [London] **16**, 696 [1960].

¹⁴ E. H. KADMER, Chem. Ztg. **84**, 678 [1960].

¹⁵ A. R. JONES, USP 2501678 (1950).

¹⁶ L. M. KOGAN, S. I. VOL'KOVICH, W. S. STROGANOV u. L. V. SLEDNERA, USSR-Pat. 151156 (1962); Byulletin Izobretenii no. 20 (1962).

¹⁷ Gleiche Autoren: Zhuv. Khim. Prom. **1963**, 498.

¹⁸ L. M. KOGAN u. YA. I. PRINTS, Dokl. Akad. Nauk SSSR **133**, 246 [1960].

¹⁹ Gleiche Autoren: USSR-Pat. 120384 (1959), Byulletin Izobretenii no. **11**, 49 [1959].

²⁰ E. T. MCBEE u. R. E. HATTON, Ind. Engng. Chem. **41**, 809 [1949].

²¹ A. ROEDIG, Liebigs Ann. Chem. **574**, 122 [1951].

²² J. A. KRINITSKY u. H. W. CARHART, J. Amer. chem. Soc. **71**, 816 [1949].

lyse einiger anderer Halogen-Kohlenwasserstoffe, insbesondere des Chloroforms und Tetrachlorkohlenstoffs untersucht²³⁻³⁰.

Experimentelles

Zur Bestrahlung der Gemische mit γ -Strahlung von Co-60-Quellen wurden die Flüssigkeitsmischungen in Pyrex-Glasampullen (Außendurchmesser: 28 mm, Innendurchmesser: 25 mm, Höhe: 200 mm, Nutzvolumen: ca. 55 ml) eingefüllt, mit flüssigem Stickstoff eingefroren, bis zu $5 \cdot 10^{-4}$ Torr evakuiert und nach wiederholtem Auftauen, Einfrieren und Evakuieren abgeschmolzen. Hierdurch wurde Sauerstoff, der bekanntlich als Fänger bei Radikalreaktionen wirken kann, ausgeschlossen.

Zur Darstellung größerer Substanzmengen wurden Probengemische mit 2 MeV-Elektronen eines v a n - d e - G r a a f f - Beschleunigers bestrahlt. Hierzu wurde ein doppelwandiger Metall-Kasten (Abb. 1) gebaut, der mit einer 0,1 mm starken Kupferfolie als Elektronen-Fenster verschlossen ist, mit Wasser gekühlt wird und zur Durchmischung eine Turbine trägt, die mit Inertgas (N_2) betrieben wird.

Zur Aufarbeitung wurden die Ampullen mit flüssigem Stickstoff eingefroren und konnten sodann nach Kondensation des gebildeten Chlorwasserstoffs gefahrlos aufgesprengt werden. Die Proben wurden mit einem „Perkin-Elmer F 7“ Gaschromatographen analysiert. Mikroanalysen wurden von der Firma Beller (Göttingen) durchgeführt. Der Chlorwasserstoff wurde nach mehrfacher Extraktion der Proben mit Wasser alkalimetrisch titriert.

Experimentelle Ergebnisse

Die Abb. 2 zeigt ein charakteristisches Gaschromatogramm einer γ -bestrahlten Mischung von Hexachlorbutadien mit Cyclohexan. Danach lassen sich als Hauptprodukte Cyclohexylpentachlorbutadien (**1**)

Abb. 2. Gaschromatogramm eines γ -bestrahlten Gemisches von Hexachlorbutadien mit Cyclohexan (90:10 Mol.-%; $DI: 9,34 \cdot 10^4$ r/h, Bestrahlungszeit: 111,5 h).

und Cyclohexylchlorid (**2**) erkennen. **1** wurde aus einem elektronenbestrahlten Ansatz rein erhalten. Elementaranalyse: H: 3,6% (theoretisch 3,56%), C: 38,6% (theoretisch 38,90%), Cl: 57,2% (theoretisch 57,54%). **1** ist eine mittelviskose gelbrote Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 163–165 °C bei

Abb. 1. Apparatur für Elektronen-Bestrahlungen an einem Beschleuniger. (Maße in mm.)

²³ A. KAILAN, Mh. Chem. **38**, 537 [1917].

²⁴ P. GÜNTHER, H. D. VON DER HORST u. G. CROHNHEIM, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34**, 616 [1928].

²⁵ G. HARKER, Nature [London] **133**, 378 [1934].

²⁶ G. L. CLARK u. P. E. BIERSTEDT, Radiat. Res. **2**, 199 [1955].

²⁷ SCHULTE, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4643 [1957].

²⁸ T. H. CHEN, K. Y. WONG u. F. J. JOHNSTON, J. physic. Chem. **64**, 1023 [1960].

²⁹ F. E. ABRAMSON, B. M. BUCKHOLD u. R. F. FIRESTONE, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2285 [1962].

³⁰ A. W. SIMIN, S. W. TSCHURMANTEJEW u. A. D. WERINA, in: Arbeiten über Strahlenchemie, von N. A. BACH, Acad.-Verlag, Berlin 1960.

10^{-2} mm Hg, einer Dichte d_4^{20} von 1,4230 und einem Brechungsindex $n_D^{23,4} = 1,5504$.

Zur Klärung der Frage, ob in **1** der Cyclohexylrest an C-1 oder C-2 des Hexachlorbutadiens eingetreten ist, wurden massenspektrometrische und IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Im Massenspektrum traten die Linien der Gruppe C_3Cl_4 in großer Intensität (besonders im Vergleich zu denen der Gruppe C_2Cl_3 , die aus beiden verschiedenartig substituierten entstehen kann) auf, was auf nahezu ausschließliche Substitution an C-1 des Hexachlorbutadiens hinweist. Die IR-Bande (Abb. 3), welche für Hexachlorbutadien bei 792

Abb. 3. IR-Spektrum von Cyclohexylpentachlorbutadien.

cm^{-1} , für das untersuchte Molekül bei 773 cm^{-1} liegt und in Analogie zur Bande des Tetrachloräthylens^{31–33} bei 782 cm^{-1} einer Schwingung von 2 Cl-Atomen, die *trans*-ständig an einer Doppelbindung sitzen, zuzuordnen ist, zeigt, daß die Intensität dieser Bande beim Übergang von Hexachlorbutadien zu Cyclohexylpentachlorbutadien nur auf etwa 70% abnimmt. Theoretisch sollte dieser Wert für Substitution in 1-Stellung 75%, für Substitution in 2-Stellung 50% betragen, da nur bei Substitution an einem primären C-Atom des Hexachlorbutadiens noch eine derartige Schwingung in der substituierten „Hälfte“ des Moleküls auftreten kann. Also deutet auch das IR-Spektrum auf eine überwiegende Substitution in 1-Stellung des Hexachlorbutadiens hin.

Der *G*-Wert für **1** wurde sowohl bei γ - als auch bei Elektronenbestrahlung zu $3,3 \pm 0,15$ für 1:1 molare Mischungen Hexachlorbutadien:Cyclohexan bei γ -Dosisleistungen von ca. 10^5 r/h und Dosen beider Strahlenarten von ca. 10^7 r gefunden.

Der Versuch, durch Zugabe von feinstem Al-Pulver („Bronze“), das 30 Gew.-% der Probe ausmachte, die Ausbeuten an Cyclohexylpentachlorbutadien und Cyclohexylchlorid katalytisch zu erhöhen, zeigt keinen Effekt. Der gebildete Chlorwasserstoff wurde bei diesem Versuch zu H_2 umgesetzt, der die Ampulle beim Aufsprengen als ein durch flüssigen Stickstoff nicht kondensierbares brennbares Gas verließ.

Die Abb. 4 zeigt die strahlenchemischen Ausbeuten der Hauptprodukte als Funktion des Mischungsverhältnisses bei γ -Bestrahlung.

Abb. 4. Die strahlenchemischen Ausbeuten als Funktion des Mischungsverhältnisses bei γ -Bestrahlung ($DI: 9,34 \cdot 10^4$ r/h, Bestrahlungszeit: 111,5 h). *G*-Werte von HCl ∇ , $C_6H_{11}Cl$ $\circ$, und $C_4Cl_5-C_6H_{11}$ $\bullet$, in Abhängigkeit vom Molenbruch der Hexachlorbutadien-Cyclohexan-Mischung.

Diskussion

Die Größenordnung der 100-eV-Ausbeuten der Reaktionsprodukte läßt erkennen, daß unter den genannten Versuchsbedingungen keine Kettenreaktion eingetreten ist. Eine Kettenreaktion wird z. B. für das System Tetrachlorkohlenstoff-Cyclohexan von HENGLEIN et al.³⁴ gefordert. Die durch primäre Strahlenreaktionen aus Hexachlorbutadien und Cyclohexan gebildeten Chlor- bzw. Wasserstoff-Radikale

reagieren mit den Molekülen der Komponenten der Mischung und bilden Wasserstoff und Chlorwasser-

³¹ T. Y. WU, Physic. Rev. **46**, 465 [1934].

³² J. DUCHESNE u. U. ARODY, Nature [London] **142**, 256 [1938].

³³ H. WITTEK, Z. physik. Chem. **48**, 1 [1940]; **51**, 103 [1942]; **52**, 153 [1942].

³⁴ A. HENGLEIN, E. HECKEL, Y. OJIMA u. G. MEISSNER, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **67**, 988 [1963].

stoff in schnellen Folgereaktionen:

Die Reaktion (5) ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Wachstumsreaktion bei der Kettenchlorierung von Kohlenwasserstoffen. Die Aktivierungsenergie der H-Abstraktion von aliphatischen Kohlenwasserstoffen beträgt zwischen 5 und 8 Kcal/Mol; Olefine würden diese Reaktionen mit bedeutend niedrigerer Aktivierungsenergie eingehen³⁵⁻³⁸. Die Kurve in Abb. 4 zeigt deutlich, daß die Reaktion (5) sehr effektiv ist; denn geringe Mengen Cyclohexan-Zusatz bewirken einen Abfang vieler Cl-Atome aus der Radiolyse des Hexachlorbutadiens [Reaktion (1)] bevor diese mit anderen Fragmenten reagieren können.

Die Bildung von Cyclohexylpentachlorbutadien und Cyclohexylchlorid möchten wir durch Radikal-Radikal-Kombinations-Reaktionen erklären:

Da nach Reaktion (7) hauptsächlich das in 1-Stellung substituierte Produkt entsteht, muß in Reaktion (1) der Bruch der C—Cl-Bindung hauptsächlich am primären C-Atom erfolgen. Dies läßt sich dadurch erklären, daß diese Bindung schwächer als die übrigen C—Cl-Bindungen ist.

Der *G*-Wert für **1** zeigt keine Unterschiede zwischen γ - und Elektronenbestrahlung. Es treten in dem untersuchten System in bezug auf dessen Bildung also keine LET-Effekte auf. Auch dieser Befund spricht gegen eine Kettenreaktion bei unseren Versuchsbedingungen.

Die Verfasser danken Herrn Dr. H. BESKE und Herrn Dipl.-Ing. G. WICHNER von der KFA für ihre Hilfe bei der Deutung der Spektren.

³⁵ J. STAUFF u. H. J. SCHUMACHER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **48**, 271 [1942].

³⁶ J. STAUFF, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **48**, 550 [1942].

³⁸ T. D. STEWART u. B. WEIDENBAUM, J. Amer. chem. Soc. **1121** [1931].

³⁷ T. D. STEWART u. B. WEIDENBAUM, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2036 [1935].