

Entsteht bei der thermischen Zersetzung von Natriumtrichloracetat Phosgen?

Is Phosgene Formed in the Thermal Decomposition of Sodium Trichloroacetate?

Eckehard V. Dehmlow und
Karl Heinz Franke

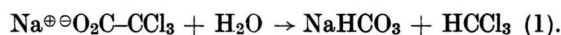
Institut für Organische Chemie,
Technische Universität Berlin

Z. Naturforsch. **33b**, 686–687 (1978);
eingegangen am 1. Februar 1978

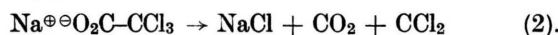
Trichloroacetyl Chloride,
Perchloroacetic Anhydride, Phosgene

Decomposition of sodium trichloroacetate in an autoclave yields mainly trichloroacetyl chloride (80%) at 180–200 °C. Carbon tetrachloride, chloroform, and perchloroacetic anhydride are minor products. Only traces of phosgene are formed. These arise from decomposition of perchloroacetic anhydride at temperatures above 200–220 °C (equation (5)). Phosgene is not formed in normal phase transfer catalytic reactions.

Die Zersetzung von Natriumtrichloracetat in Wasser erfolgt quantitativ nach [1]



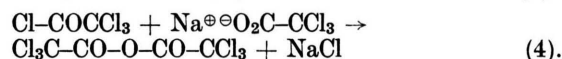
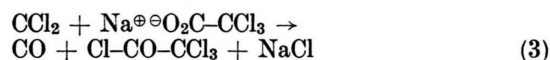
In nicht-protischen Lösungsmitteln wie Dimethoxyethan wird dagegen bei erhöhter Temperatur (≈ 80 °C) Dichlorcarben als Primärprodukt gebildet [2]:



Wagner, Kloosterziel und Mitarbeiter konnten zeigen, daß das unter diesen Bedingungen gebildete Dichlorcarben mit seiner Vorstufe reagiert, wenn kein guter Carbenacceptor vorhanden ist. Es entstehen NaCl, CO₂, CO, CCl₄ und – über eine aufgeklärte, komplexe Reaktionsfolge – geringe Mengen an Perchlorisopropenylacetat und Perchlor-1,2-dimethylencyclobutan [3].

Vor kurzem wurde nun die Reaktion (2) in unserem Arbeitskreis zu einer phasentransferkatalytischen Methode fortentwickelt, bei der das Carben aus festem, ungelöstem Natriumtrichloracetat in Gegenwart eines Olefins und katalytischer Mengen eines quartären Ammoniumchlorids bei 25–80 °C erzeugt wird [4]. In diesem Zusammenhang interessierte, ob eventuell Nebenprodukte aus der rein thermischen Zersetzung des Salzes stören könnten. Henry beschrieb nämlich 1879, daß beim Erwärmen von 140 g Natriumtrichloracetat auf 180 bis 200 °C neben Natriumchlorid, CO₂ und CO

insbesondere Phosgen (Menge nicht angegeben) sowie 50 g eines Produktgemisches entstanden, das je etwa zur Hälfte aus Trichloroacetylchlorid und Perchloracetanhydrid bestand [5]. Das Auftreten von Phosgen in unserem Dichlorcarbenprozeß könnte oftmals schädlich sein. Zudem besteht ein gewisses Interesse seitens der Technik, ob unerwünschte Überhitzungen bei der industriellen Fabrikation von Natriumtrichloracetat (Unkrautvertilgungsmittel) zur Bildung von Phosgen führen könnten. Trichloroacetylchlorid und Perchloracetanhydrid entstehen nach der Literatur nach folgenden Gleichungen [3] obwohl die Verbindungen unter den Bedingungen von Wagner, Kloosterziel *et al.* nicht direkt nachgewiesen werden konnten:



Wir haben Natriumtrichloracetat mehrfach in einem kleinen Laborautoklaven bei 180–200 °C zersetzt. Dabei wurde die Aufheizrate (3 °C/min) so gewählt, daß die gesamte Probe gleichzeitig zur Zersetzung kam, was sich durch einen plötzlichen Druckanstieg bemerkbar machte. Nach Abkühlen wurde langsam entspannt und das entweichende Gas wurde zur Bestimmung von Phosgen und Kohlendioxid durch Waschflaschen mit Anilin- bzw. Bariumhydroxidlösungen geleitet. Kohlenmonoxid wurde nur qualitativ nachgewiesen. Der graue, streufähige Rückstand aus dem Autoklaven wurde in einen Rundkolben überführt, und die flüchtigen Anteile wurden bei Temperaturen bis 200 °C abdestilliert. Es verblieb Natriumchlorid. Redestillation der Flüssigkeit über eine kleine Kolonne lieferte als Hauptprodukt Trichloroacetylchlorid (Sdp. 116–118 °C) und daneben ein hochsiedendes Substanzgemisch, das nach Ausweis des Gaschromatogramms mindestens 7 Stoffe enthielt, darunter geringe Mengen des Anhydrides und der Säure. Im Vorlauf wurden Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff in relativ geringer Menge gefunden. Bei schnellerem Aufheizen des Autoklaven (20 °C/min) wurden bis zu 24% Anhydrid gefunden, da ein Teil des Natriumtrichloracetats mit dem gebildeten Trichloroacetylchlorid nach Gleichung (4) reagierte. – Unterhalb von *ca.* 180 °C wurde keine Zersetzung beobachtet. Bezogen auf 100 mmol Ausgangsprodukt wurde im Mittel folgende Mengenbilanz gefunden:

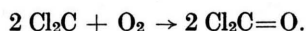
	mmol	mÄq. Cl
NaO ₂ C-CCl ₃	100	300
→		
NaCl	99,7 ± 2,1	99,7
+		
CO ₂	53,7 ± 4,0	–
+		
CO	–	–
+		

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. Dehmlow, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12.

$\text{ClCO}-\text{CCl}_3$	$39,7 \pm 1,5$	158,8
+		
Cl_2CO	$0,44 \pm 0,2$	0,8
+		
CHCl_3	$4,2 \pm 1,4$	12,6
+		
CCl_4	$2,6 \pm 0,85$	10,4

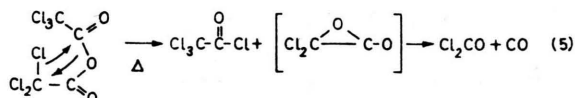
Somit werden 282,3 mÄquivalente Chlor, also 94,1% wiedergefunden. Die restlichen 5,9% liegen in den höher siedenden Zersetzungsprodukten vor. Hauptreaktion ist die Bildung von Trichloracetylchlorid. Etwa 80% der Gesamtumsetzung läuft in diese Richtung, die sich aus der Summierung der Gleichungen (2) und (3) ergibt. Das Vorhandensein von etwa 0,2 Gew.-% Feuchtigkeit im Ausgangsmaterial erklärt die Bildung des gefundenen Chloroforms nach Gleichung (1). Analog den gut untersuchten Reaktionen in Lösung [3] scheint der Tetrachlorkohlenstoff auch hier durch Angriff von $\text{CCl}_3^\ominus$ (durch Decarboxylierung aus $^\ominus\text{O}_2\text{C}-\text{CCl}_3$ gebildet) auf die vorhandenen hochchlorierten Verbindungen zu entstehen. Aus den gebildeten neuen Carbanionen müssen die höhersiedenden Zersetzungsprodukte hervorgehen.

Die Bildung von Phosgen konnte bestätigt werden, allerdings treten nur sehr geringe Mengen auf. Als Bildungsweg erwogen wir zunächst die Luftoxidation von Dichlorcarben:



Zwei Argumente widerlegen diese Hypothese: (1) Auch im mit Stickstoff gespülten Reaktor wurde Phosgen gebildet. (2) Bei der Phasentransfer-katalytischen Zersetzung von Natriumtrichloracetat in siedendem Chloroform unter Luftdurchleiten wurde

kein Phosgen gebildet. Da die Bildung von Cl_2CO an höhere Temperaturen geknüpft zu sein schien, erhitzen wir Perchloracetanhydrid im Autoklaven auf 200–220 °C. Nunmehr erfolgte Bildung von Phosgen, daneben trat Trichloracetylchlorid und Abscheidung schwarzer Rückstände auf. In einem weiteren Versuch wurde gezeigt, daß Cl_3CCOCl bei 9-stündigem Erhitzen auf 250 °C unzersetzt bleibt. Die Bildung von Phosgen kann man demnach durch diese Reaktionsfolge (5) erklären:



Diese Befunde zeigen eindeutig, daß Phosgen bei phasentransfer-katalytischen Dichlorcarbenreaktionen nicht als störendes Zwischenprodukt auftreten kann. Zwar ist die Bildung von geringen Mengen Perchloracetanhydrid in Abwesenheit guter Carbenacceptoren durchaus möglich, aber die Temperaturen bleiben weit unter dessen Zersetzungspunkt. – Beim Fehllaufen technischer Prozesse braucht man auch nur im Falle des unglücklichen Zusammentreffens mehrerer Faktoren mit dem Auftreten von Phosgen zu rechnen: Temperatur-, Mengen- und Druckverhältnisse müssen so sein, daß Natriumtrichloracetat in Trichloracetylchlorid, daß dieses mit weiterem Salz in das Anhydrid übergeht und daß letztes die Zersetzungstemperatur von etwa 200–220 °C erreicht.

Wir danken den Farbwerken Hoechst A.G., Werk Gersthofen, (Dr. König) für das verwendete Natriumtrichloracetat. Die Förderung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft wird dankend anerkannt.

[1] F. H. Verhoeck, J. Am. Soc. 56, 571 (1934).

[2] W. M. Wagner, Proc. Chem. Soc. 1959, 229; W. M. Wagner, H. Kloosterziel und S. van der Ven, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 80, 740 (1961).

[3] W. M. Wagner, H. Kloosterziel, S. van der Ven

und A. F. Bickel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 81, 947 (1962).

[4] E. V. Dehmlow, Tetrahedron Lett. 1976, 91; E. V. Dehmlow und Th. Remmler, J. Chem. Res. 1977, (S) 72 (M) 0766.

[5] L. Henry, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12, 1844 (1879).