

## RANDOLPH RIEMSCHEIDER

Untersuchungen über den Halogen-Halogen-Austausch am aromatischen Kern, III<sup>1)</sup>

## Chlorierung von Fluorbenzol

Aus der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem<sup>2)</sup>

(Eingegangen am 7. Juli 1958)

Die Endprodukte der Chlorierung von Fluorbenzol in Gegenwart von Katalysatoren sind je nach Versuchsbedingungen Hexachlorbenzol bzw. Hexachlor- und Pentachlor-monofluor-benzol.

In vorliegender Arbeit wurde die Einwirkung von Chlor auf Fluorbenzol unter dem Einfluß von Katalysatoren studiert. Einmal sollte das bisher unbekannte Pentachlor-monofluor-benzol gewonnen werden, zum anderen erschien uns die Untersuchung der Chlorierung von Fluorbenzol in Hinsicht auf Fragen des Halogen-austausches interessant. Wir konnten in den letzten Jahren<sup>1)</sup> mehrfach beobachten, daß nichtaktiviertes aromatisch gebundenes Halogen sich leichter gegen anderes Halogen austauschen läßt, als im allgemeinen angenommen wird.

Zum Beispiel entsteht beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von *p*-Dibrombenzol in Tetrachlorkohlenstoff bei Zimmertemperatur unter UV-Bestrahlung glatt *p*-Dichlorbenzol<sup>3)</sup>. Beim Versuch,  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-brom-phenyl]-äthan durch Chloreinwirkung in  $\alpha,\beta,\beta,\beta$ -Tetrachlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-brom-phenyl]-äthan zu überführen, erhielten wir ausschließlich das  $\alpha,\beta,\beta,\beta$ -Tetrachlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-chlor-phenyl]-äthan vom Schmp. 92°.  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-fluor-phenyl]-äthan vom Schmp. 44° geht dagegen unter entsprechenden Versuchsbedingungen ohne Halogenaustausch in das noch nicht beschriebene  $\alpha,\beta,\beta,\beta$ -Tetrachlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-fluor-phenyl]-äthan vom Schmp. 55° über. Durch 2stdg. Erhitzen von 1.2.4.5-Tetrabrom-benzol vom Schmp. 175° mit Chlorwasserstoff *oder* mit konz. Salzsäure und NaCl im Rohr auf 300° und Wiederholung der Behandlung mit dem zunächst erhaltenen Reaktionsprodukt erreichten wir, wie an anderer Stelle beschrieben worden ist<sup>1)</sup>, vollständige Umsetzung zum 1.2.4.5-Tetrachlor-benzol vom Schmp. 139°. In entsprechender Weise erhielten wir aus der Tetrachlorverbindung mit Bromwasserstoff *oder* Bromwasserstoffsäure und Bromid 1.2.4.5-Tetrabrom-benzol zurück<sup>1)</sup>.

Aus dem aus Fluorbenzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid unter UV-Belichtung in der Siedehitze erhaltenen Chlorierungsprodukt läßt sich 1.2.4-Trichlor-5-fluor-benzol verhältnismäßig gut isolieren (identifiziert als 2.4.5-Trichlor-anisol). Werden 50 g Fluorbenzol mit Eisen unter UV-Belichtung am Rückfluß bis zur Gewichtszunahme von 60 g chloriert, resultiert unter starker Halogenwasserstoff-

<sup>1)</sup> II. Mitteil.: Dtsch. Bundes-Pat. 947305 vom 21. Nov. 1954, C. 1957, 1799; I. Mitteil., auszugsweise veröffentlicht in Chem. Ber. 88, 1450 [1955], Vortrag vom 15. Jan. 1953.

<sup>2)</sup> Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. RIEMSCHEIDER, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

<sup>3)</sup> I. Mitteil., I. c. <sup>1)</sup>; vgl. auch W. VOEGTLI, Helv. chim. Acta 37, 1627 [1954].

entwicklung Hexachlorbenzol; ein fluorhaltiges Nebenprodukt war nicht nachweisbar. Chlorierung von Fluorbenzol in Gegenwart von Eisen bei Wasserbadtemperatur, aber *ohne* UV-Belichtung, bis zur Verdoppelung des Gewichtes führte zu kristallinem 1.2.4-Trichlor-5-fluor-benzol neben wenig 1.2.4.5-Tetrachlor-benzol. Chlorierte man die öligen Anteile bei 200° weiter, bis keine Gewichtszunahme mehr erfolgte, so entstand ein Gemisch von Pentachlor-monofluor-benzol,  $C_6Cl_5F$ , und Hexachlorbenzol.

Die Chlorierung von Fluorbenzol im Sonnen- oder UV-Licht *ohne* Zusatz von Katalysatoren führte, wie bereits früher beschrieben<sup>4)</sup>, zum 1.1.2.3.4.5.6-Heptachlor-4-fluor-cyclohexan vom Schmp. 218° und einem Öl, aus dem wir verschiedene kristalline Produkte abtrennen konnten. Wenn 1.2.4-Trichlor-5-fluor-benzol mit dem 10fachen Überschuß an flüss. Chlor im Einschlußrohr 55 Wochen behandelt wurde, erhielten wir Undekachlor-monofluor-cyclohexan,  $C_6Cl_{11}F$ , vom Schmp. 315° und zwei Enneachlor-monofluor-cyclohexene,  $C_6Cl_9F$ , vom Schmp. 96–97° und 104°.  $C_6Cl_{11}F$  lieferte bei der Zinkstaubbehandlung ein Gemisch von Pentachlor-monofluor- und Hexachlorbenzol.

Den Herren S. SINGER und H. KASTEN sei für ihre Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Förderung der vorliegenden Arbeit bestens gedankt.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### *Chlorierung von Fluorbenzol*

#### *Unter Zusatz von Katalysatoren*

a) 50 g Fluorbenzol wurden unter Zusatz von 3 g  $AlCl_3$  auf dem siedenden Wasserbad unter kräftigem Rühren und Rückfluß erhitzt. Unter UV-Belichtung wurde ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet (7–10 Blasen/Sek.). Gewichtszunahme nach 10 Stdn.: 20 g. Aus der zwischen 90 und 100° übergehenden Fraktion des bei 15 Torr destillierenden Reaktionsproduktes ließen sich durch Umkristallisation aus wäbr. Alkohol (100 ccm + 8 Tropfen Wasser) weiße Nadeln vom Schmp. 75° erhalten: 1.2.4-Trichlor-5-fluor-benzol. Ausb. 7.7 g (8 % d. Th.). Zur Identifizierung wurden 0.4 g davon 3 Stdn. mit 20 ccm 3 n Natriummethylat erhitzt. Das durch 5–7 Tropfen Wasser ausgefällte Anisol schmolz nach Umkristallisation aus wäbr. Methanol bei 70–71°. Das Anisol ließ sich leicht in 2.4.5-Trichlorphenol und sein Benzoat vom Schmp. 87° überführen.

b) 50 g Fluorbenzol wurden unter Zusatz von 2.5 g Eisenpulver wie oben behandelt. Die Gewichtszunahme betrug nach 10 Stdn. 60 g. Der dicke Kristallbrei wurde von noch flüssigen Bestandteilen abgesaugt und umkristallisiert: 40 g Hexachlorbenzol vom Schmp. 227°.

Reaktionsgefäß und Kühler waren vollkommen verätzt.

c) 50 g Fluorbenzol und 2.5 g Eisenfeile wurden in einer dunklen Ecke des Abzuges fraktioniert chloriert. Bei 80–90° Wasserbadtemperatur und einem Chlorstrom von 8–10 Blasen/Sek. trat in 2 Stdn. eine Gewichtszunahme von 50 g ein. Bei Zimmertemperatur wurde abgesaugt: 30 g Kristalle, die im Schwertkolben unter Atmosphärendruck destilliert wurden, lieferten nach einmaliger Kristallisation 22 g 1.2.4-Trichlor-5-fluor-benzol vom Schmp. 72°. Aus den Mutterlauge konnten ca. 1 g 1.2.4.5-Tetrachlor-benzol vom Schmp. 140° isoliert werden. Das von Kristallen befreite Chlorierungsprodukt wurde nach erneutem Zusatz von Eisenfeile bei einer Sandbadtemperatur von 180–200° weiterchloriert. In 2 Stdn.

<sup>4)</sup> R. RIEMSCHEIDER, Z. angew. Entomol. **38**, 117 [1955]; Mitteil. Physiolog.-Chem. Inst. Berlin R 12, S. 5 (Tab. 1), Dez. 1947; C.A. **48**, 2973. Ebenda weitere Literatur.

trat eine Gewichtszunahme von 10 g ein. Das noch heiße flüssige Reaktionsprodukt wurde in eine Schale gegossen, wo es sofort erstarrte. Durch Destillation im Schwertkolben wurden anorgan. Bestandteile abgetrennt. Um 260–275° gingen 15 g über.

Der Siedepunkt zeigte, daß nicht reines Hexachlorbenzol vorliegen konnte, da letzteres bei 322° siedet. Die Trennung von *Hexachlorbenzol* und *Pentachlor-monofluor-benzol*,  $C_6Cl_5F$ , war schwierig. Letzteres ist etwas besser in Methanol löslich. Durch geeignete Kristallisation aus Methanol und Sublimation isolierten wir 5 g  $C_6Cl_5F$  vom Schmp. 140 bis 141° in langen, seidigglänzenden Nadeln.

$C_6Cl_5F$  (268.3) Ber. C 26.82 Cl 66.10 F 7.08 Gef. C 26.79 Cl 65.91 F 7.33

Beim Umkristallisieren des oben erhaltenen Produktes stieg der Schmelzpunkt des am schwersten löslichen Kristallisates ständig an, bis reines Hexachlorbenzol vorlag. Mischungen aus Hexachlor- und Pentachlor-monofluor-benzol, hergestellt aus ihren  $CCl_4$ -Lösungen, schmelzen wie folgt:

Gew.-% $C_6Cl_6$ :	0	5	10	30	50	60	70	80	100
Gew.-% $C_6Cl_5F$ :	100	95	90	70	50	40	30	20	0
°C:	140	142	145	165	190–215	220	223	225	227

*Ohne Zusatz von Katalysatoren:* In 250 ccm *Fluorbenzol* wurde unter UV-Belichtung und Wasserkühlung (soweit erforderlich) *Chlor* eingeleitet, bis eine Gewichtszunahme von 200 g eingetreten war. Das dauerte ca. 30 Stdn., wenn zunächst 8–10 Blasen/Sek., später 2 Blasen/Sek. eingeleitet wurden. Aus dem sehr intensiv riechenden Öl schieden sich nach einer Woche im Kühlschrank Kristalle ab, die abgesaugt und aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert wurden: 65 g *1.1.2.3.4.5.6-Heptachlor-4-fluor-cyclohexan* vom Schmp. 218°.

Das Hauptreaktionsprodukt war ein Öl, aus dem wir verschiedene kristallisierte Chlorfluor-cyclohexane isolieren konnten. Ein Teil des Öls wurde für Weiterchlorierungsversuche verwendet.

#### *Chlorierung von 1.2.4-Trichlor-5-fluor-benzol*

Drei Einschlußrohre mit je 5 g *1.2.4-Trichlor-5-fluor-benzol* und je 50 g *Chlor* wurden 55 Wochen auf dem Dach des Instituts aufbewahrt. Durch fraktionierte Umkristallisation ließen sich die erhaltenen 22.5 g Reaktionsprodukt zerlegen in die Enneachlor-monofluor-cyclohexen-Isomeren vom Schmp. 95–97° (9.5 g) und 104° (3.1 g) sowie Undekachlor-monofluor-cyclohexan,  $C_6Cl_{11}F$ , vom Schmp. 315° (im Einschließrohr), das wir auch aus *1.1.2.3.4.5.6-Heptachlor-4-fluor-cyclohexan* vom Schmp. 218° erhalten haben<sup>4)</sup>.

$C_6Cl_7F$  (410.5) Schmp. 97° Ber. C 17.05 Cl 77.82 F 4.63 Gef. C 17.96 Cl 77.64 F 4.18

$C_6Cl_7F$  (410.5) Schmp. 104° Ber. C 17.05 Cl 77.82 F 4.63 Gef. C 17.85 Cl 77.99 F 4.62

$C_6Cl_{11}F$  (481.0) Schmp. 315° Ber. C 14.95 Cl 81.10 F 3.95 Gef. C 15.01 Cl 80.98 F 3.84

Bei 33 Wochen Reaktionszeit erhielten wir aus 5 g *Trichlor-monofluor-benzol* und 50 g *Chlor* 6.7 g Reaktionsprodukt, aus dem das bei 97° schmelzende *Enneachlor-monofluor-cyclohexen* isoliert werden konnte.

*Undekachlor-monofluor-cyclohexan:* Je 3 g *1.1.2.3.4.5.6-Heptachlor-4-fluor-cyclohexan* vom Schmp. 218° wurden mit je 8 g *Chlor* 55 Wochen in 2 Einschlußrohren behandelt. Die Röhre befanden sich auf dem Dach, so daß Sonnenlicht gut herankam. Die erhaltenen 7.8 g Reaktionsprodukt ließen sich durch fraktioniertes Auflösen in kleinen Mengen Methanol in 2.4 g *Undekachlor-monofluor-cyclohexan* vom Schmp. 315° und 2 g *Enneachlor-monofluor-cyclohexen-Isomere*, schmelzend ab 95°, trennen.

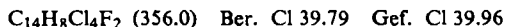
$C_6Cl_{11}F$  (481.0) Ber. C 14.95 Cl 81.10 F 3.95 Gef. C 14.98 Cl 81.17 F 3.99

Vgl. auch vorstehenden Versuch.

Zur Schmelzpunktsbestimmung haben wir  $C_6Cl_{11}F$  in ein dünnwandiges Schmelzpunktsröhrchen eingeschmolzen und auf den bereits auf  $250^\circ$  vorgeheizten Kofler-Heiztisch gebracht.  $C_6Cl_{11}F$  beginnt dann sich bei  $305^\circ$  zu zersetzen und schmilzt bei  $313-315^\circ$  unter Bildung eines schwarzen Rückstandes. Das Dodekachlorcyclohexan,  $C_6Cl_{12}$ , schmilzt unter entsprechenden Bedingungen bei  $295^\circ$ . — Gemische aus  $C_6Cl_{11}F$  und  $\alpha$ -1.2.4.5-Tetrahalo-cyclohexanen zeigen günstige eutektische Schmelzpunkte, z. B.:  $C_6Cl_{11}F + \alpha$ - $C_6H_8Cl_4$  vom Schmp.  $174^\circ$ :  $159-160^\circ$ ,  $C_6Cl_{11}F + \alpha$ - $C_6H_8BrCl_3$  vom Schmp.  $173^\circ$ :  $149^\circ$ ,  $C_6Cl_{11}F + \alpha$ - $C_6H_8Br_2Cl_2$  vom Schmp.  $173^\circ$ :  $154^\circ$ . Die Schmelzpunkte wurden nach inniger Durchmischung der Proben in üblicher Weise unter dem Kofler-Mikroskop bestimmt, indem das erste beginnende Schmelzen als eutektischer Punkt genommen wurde<sup>5)</sup>.

*Chlorierung von  $\beta$ , $\beta$ , $\beta$ -Trichlor- $\alpha$ , $\alpha$ -bis-[4-brom-phenyl]-äthan:* 16 g vom Schmp.  $139^\circ$  in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden 3 Stdn. unter UV-Belichtung chloriert. Während der Umsetzung trat Braunfärbung ein. Aus dem Reaktionsprodukt konnten wir 13.3 g  $\alpha$ , $\beta$ , $\beta$ -Tetrachlor- $\alpha$ , $\alpha$ -bis-[4-chlor-phenyl]-äthan vom Schmp.  $92^\circ$  isolieren. Misch-Schmelzpunkt mit einem aus *p,p'*-DDT hergestellten Präparat:  $92^\circ$ <sup>6)</sup>.

*Chlorierung von  $\beta$ , $\beta$ , $\beta$ -Trichlor- $\alpha$ , $\alpha$ -bis-[4-fluor-phenyl]-äthan:* 26 g vom Schmp.  $44^\circ$ <sup>7)</sup> in 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden 2 Stdn. unter UV-Belichtung chloriert. Nach Luftdurchsaugen und Entfernen des Lösungsmittels hinterblieb ein viskoses Öl, das i. Vak. destilliert wurde. Aus dem zwischen  $158-160/4$  Torr übergehenden Öl schieden sich allmählich Kristalle aus, die aus Ligroin umkristallisiert wurden. Ausb. 80 % d. Th.  $\alpha$ , $\beta$ , $\beta$ -Tetrachlor- $\alpha$ , $\alpha$ -bis-[4-fluor-phenyl]-äthan vom Schmp.  $55^\circ$ .



<sup>5)</sup> Literatur zu  $C_6Cl_{12}$ : R. RIEMSCHNEIDER und R. OSWALD, Mh. Chem. **85**, 972 [1954]; Literatur zu den  $\alpha$ -1.2.4.5-Tetrahalo-cyclohexanen: R. RIEMSCHNEIDER, Liebigs Ann. Chem. **576**, 94 [1952]; R. RIEMSCHNEIDER und A. BRAND, Mh. Chem. **84**, 1240 [1953]; R. RIEMSCHNEIDER und W. TRIEBEL, Chem. Ber. **88**, 1442 [1955].

<sup>6)</sup> Dieser Versuch ist 1952 in unserem Laboratorium von Herrn Dipl.-Chem. G. KOH durchgeführt worden.

<sup>7)</sup> R. RIEMSCHNEIDER, 9. Beih., 1. Erg.-Bd. zur „Pharmazie“ 1949, S. 673.