

RANDOLPH RIEMSCHEIDER

Untersuchungen über den Halogen-Halogen-Austausch am aromatischen Kern, III¹⁾

Chlorierung von Fluorbenzol

Aus der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem²⁾

(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 Jahren¹⁾ 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*-Dichlorbenzol³⁾. Beim Versuch, β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[4-brom-phenyl]-äthan durch Chloreinwirkung in α,β,β,β -Tetrachlor- α,α -bis-[4-brom-phenyl]-äthan zu überführen, erhielten wir ausschließlich das α,β,β,β -Tetrachlor- α,α -bis-[4-chlor-phenyl]-äthan vom Schmp. 92°. β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[4-fluor-phenyl]-äthan vom Schmp. 44° geht dagegen unter entsprechenden Versuchsbedingungen ohne Halogenaustausch in das noch nicht beschriebene α,β,β,β -Tetrachlor- α,α -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 ist¹⁾, 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 zurück¹⁾.

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-

¹⁾ 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.

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

³⁾ I. Mitteil., I. c. ¹⁾; 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 beschrieben⁴⁾, 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 wäßr. 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 wäßr. 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.

⁴⁾ 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 haben⁴⁾.

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° vorgeheizten Kofler-Heiztisch gebracht. $C_6Cl_{11}F$ beginnt dann sich bei 305° zu zersetzen und schmilzt bei $313-315^\circ$ unter Bildung eines schwarzen Rückstandes. Das Dodekachlorcyclohexan, C_6Cl_{12} , schmilzt unter entsprechenden Bedingungen bei 295° . — Gemische aus $C_6Cl_{11}F$ und α -1.2.4.5-Tetrahalo-cyclohexanen zeigen günstige eutektische Schmelzpunkte, z. B.: $C_6Cl_{11}F + \alpha$ - $C_6H_8Cl_4$ vom Schmp. 174° : $159-160^\circ$, $C_6Cl_{11}F + \alpha$ - $C_6H_8BrCl_3$ vom Schmp. 173° : 149° , $C_6Cl_{11}F + \alpha$ - $C_6H_8Br_2Cl_2$ vom Schmp. 173° : 154° . 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 wurde⁵⁾.

Chlorierung von β , β , β -Trichlor- α , α -bis-[4-brom-phenyl]-äthan: 16 g vom Schmp. 139° 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 α , β , β -Tetrachlor- α , α -bis-[4-chlor-phenyl]-äthan vom Schmp. 92° isolieren. Misch-Schmelzpunkt mit einem aus *p,p'*-DDT hergestellten Präparat: 92° ⁶⁾.

Chlorierung von β , β , β -Trichlor- α , α -bis-[4-fluor-phenyl]-äthan: 26 g vom Schmp. 44° ⁷⁾ 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. α , β , β -Tetrachlor- α , α -bis-[4-fluor-phenyl]-äthan vom Schmp. 55° .

$C_{14}H_8Cl_4F_2$ (356.0) Ber. Cl 39.79 Gef. Cl 39.96

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

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

⁷⁾ R. RIEMSCHEIDER, 9. Beih., 1. Erg.-Bd. zur „Pharmazie“ 1949, S. 673.