

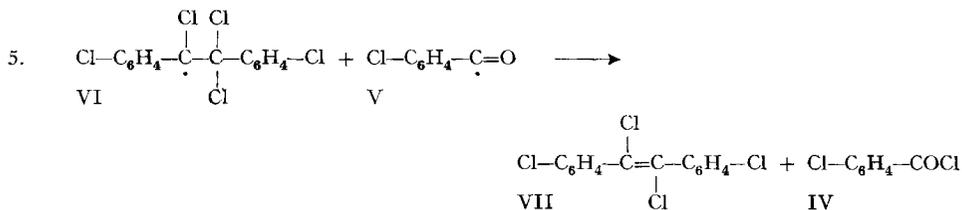
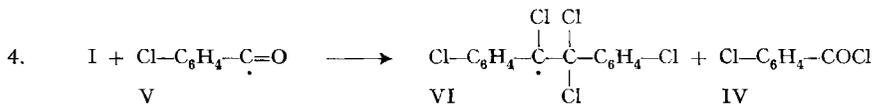
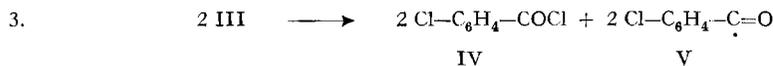
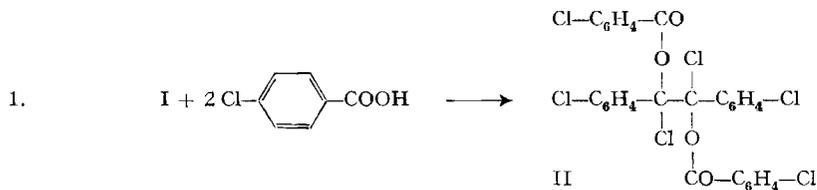
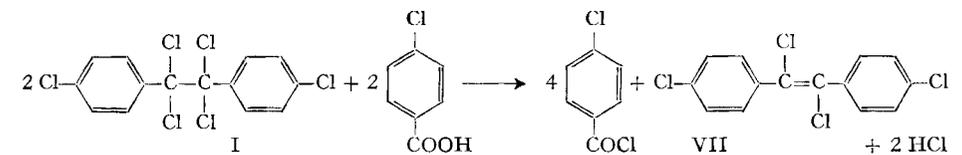
288. Reaktionen des Hexachlordibenzyls II

von C. D. Weis

(13. X. 66)

In einer früheren Veröffentlichung wurde die unter Radikalbildung verlaufende Thermolyse des Hexachlordibenzyls (1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-bis-(4-chlorphenyl)-äthan (I)) beschrieben [1]. Primär entstehen dabei als Fragmente Dichlor-(4-chlorphenyl)-methyl-Radikale, die mit noch undissoziiertem Hexachlordibenzyl unter Bildung von 4-Chlorbenzotrichlorid und *trans*-Tetrachlorstilben weiterreagieren.

Führt man die Thermolyse von Hexachlordibenzyl in Gegenwart von 4-Chlorbenzoesäure aus, so lässt sie sich durch folgende Bruttogleichung beschreiben:



Dabei bilden sich zunächst (Gl. 1) 1,2-Dichlor-1,2-(*p*-chlorbenzoxy)-1,2-bis-(*p*-chlorphenyl)-äthan (II) und Chlorwasserstoff. Eine Abspaltung von Chlor und *p*-Chlorbenzoyl aus II unter Bildung von 4,4'-Dichlorbenzil, wie sie I in wässriger Lösung bei 170° hydrolytisch erleidet [2], wird hier unter wasserfreien Bedingungen nur in Spuren beobachtet. II dissoziiert (Gl. 2) bei der Reaktionstemperatur in zwei Chlor-(4-Chlorbenzoxy)-(4-chlorphenyl)-methyl-Radikale (III), die sich weiter in 4-Chlorbenzoylchlorid (IV) und 4-Chlorbenzoyl-Radikale (V) spalten (Gl. 3). V setzt sich nun gemäss 4) und 5) weiter mit einer zweiten Molekel Hexachlordibenzyl (I) um, die wieder als Chlorlieferant wirkt und zwei Molekeln 4-Chlorbenzoylchlorid (IV) und über VI eine Molekel Tetrachlorstilben (VII) liefert.

Mit Benzoessäure als Partner der Thermolyse von Hexachlordibenzyl werden bei der Spaltung des Fragmentes vom Typ III analog 2 Molekeln Benzoylchlorid gebildet. Darneben beobachtet man in Spuren 4,4'-Dichlorbenzil, das chromatographisch abgetrennt wird. Die Reaktion ist von erheblicher Verharzung begleitet, was die Aufstellung einer Reaktionsbilanz erschwert. Mit 4-Methoxy- und mit 4-Methylbenzoessäure erhält man nur Spuren der Säurechloride neben viel Harz.

Aus VI könnte sich, wie bereits in einem ähnlichen Falle erwähnt [1], *cis*- wie auch *trans*-Tetrachlorstilben bilden, jedoch lagert sich bei der angewandten Reaktionstemperatur das *cis*- in das *trans*-Tetrachlorstilben um [1].

Experimentelles. – Smp. und Sdp. sind unkorrigiert. Hexachlordibenzyl, von der GEIGY CHEM. CORP., McIntosh, Alabama, USA, erhalten, wurde noch aus Chlorbenzol umkristallisiert, Smp. 191–192° (Lit. [3]: Smp. 190–192°).

Hexachlordibenzyl und 4-Chlorbenzoessäure. 38,9 g (0,1 Mol) Hexachlordibenzyl werden mit 15,6 g (0,1 Mol) 4-Chlorbenzoessäure in einem Kolben, der sich in einem auf 250° vorgeheizten Bad befindet, während einer Std. von 250° auf 260° erhitzt. Dann wird bei erniedrigter Badtemp. im Vakuum destilliert, wobei zunächst 31,4 g (90%) 4-Chlorbenzoylchlorid übergehen (durch Analyse und gas-chromatographischen Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert). Der Rückstand liefert bei 185–195°/5 Torr 12,7 g (80%) *trans*-Tetrachlorstilben (nach Umkristallisation aus Äthanol durch Vergleich mit einer authentischen Probe [1] identifiziert). Im Kolben verbleiben 4 g Harz.

Hexachlordibenzyl und Benzoessäure. 78 g (0,2 Mol) Hexachlordibenzyl werden mit 29,4 g (0,2 Mol) Benzoessäure in einem Kolben eine Std. auf 250° erhitzt. Dann wird die Badtemp. erniedrigt und bei 100–130°/12 Torr die Fraktion A destilliert. Darauf erhitzt man wieder bei Normaldruck auf 240° und destilliert nach halbstündigem Erhitzen die neu gebildeten flüchtigen Verbindungen ab. Diese Operation wird insgesamt 5mal ausgeführt. Man erhält so 48,8 g der Fraktion A. Sobald die letzte Destillation von A aufhört, wird der Rückstand bei 200–225°/12 Torr destilliert (31,4 g entspr. 48,7%; Fraktion B); dieses Destillat erstarrt kristallin. Im Kolben verbleiben 11,3 g Harz.

Fraktion A: Die gas-chromatographische Analyse ergibt folgende Zusammensetzung: a) Spuren unbekannter Verbindungen, b) 69,1% Benzoylchlorid, c) 29,1% 4-Chlorbenzoylchlorid, d) 1,8% unbekannte Verbindung. b und c werden durch Vergleich mit authentischen Verbindungen identifiziert.

Fraktion B wird zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Ein Teil wird zur Entfernung von hartnäckig anhaftendem 4,4'-Dichlorbenzil in Chloroform an neutralem Aluminiumoxid (WOFELM) chromatographiert. Durch Misch.-Smp. und Vergleich seines IR.-Spektrums mit dem einer authentischen Probe wird das Produkt als *trans*-Tetrachlorstilben identifiziert. Aus der Aluminiumoxid-säule lassen sich Spuren von 4,4'-Dichlorbenzil mit Methanol herauswaschen, die durch Vergleich des IR.-Spektrums mit dem einer authentischen Probe identifiziert werden.

SUMMARY

1, 1, 2, 2-Tetrachloro-1, 2-bis-(4-chlorophenyl)-ethane (hexachlorodibenzyl) heated with 4-chlorobenzoic acid or benzoic acid undergoes pyrolytic cleavage yielding the corresponding benzoylchlorides and *trans*-tetrachlorostilbene.

Forschungslaboratorien, J. R. GEIGY AG, Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. D. WEIS, *Helv.* **49**, 234 (1966).
 [2] J. KENNER & E. WITHAM, *J. chem. Soc.* **97**, 1967 (1910).
 [3] W. L. WALTON, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 1544 (1947).

289. Die Strukturen der mittleren Ringverbindungen.

XI. Cyclooctan-1, 2-*trans*-dicarbonsäure

von M. Dobler, J. D. Dunitz und A. Mugnoli¹⁾

(8. X. 66)

Die Konformation des Cyclooctanrings wurde bereits mit verschiedenen physikalisch-chemischen Methoden untersucht, ohne dass dabei eindeutige Resultate erbracht worden wären. Allgemein wurde als stabile Konformation eine gestreckte oder verdrehte Kronenform I angenommen [1], aber weder für diese noch für die ebenfalls vorgeschlagene [2] alternative Sattelform II gab es zwingende Beweise.



I



II



III

Berechnungen von Spannungsenergien verschiedener Konformationen, die mit semi-empirischen Potentialfunktionen durchgeführt wurden [3] [4] [5], ergaben ebensowenig eine klare Antwort. Vielmehr deuten diese Resultate an, dass nicht *eine* bestimmte Form des Cyclooctanrings energetisch bevorzugt ist, sondern dass bei gewöhnlichen Temperaturen eher ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Konformationen vorhanden sein dürfte. Andererseits zeigten Infrarot- und RAMAN-Spektren [6] von Cyclooctan, dass über einen weiten Temperaturbereich offenbar nur eine einzige Konformation vorhanden ist, deren Art jedoch nicht eindeutig festgelegt werden konnte. In einer früheren Elektronenbeugungsarbeit an gasförmigem Cyclooctan bei Zimmertemperatur [7] schien ein Überwiegen der Kronenform I mit C-C-C-Bindungswinkeln von etwa 116° am besten mit den experimentellen Daten übereinzustimmen; allerdings wurden nicht alle möglichen Modelle für die Interpretation in

¹⁾ Gegenwärtige Adresse: Istituto di Chimica Fisica, Università di Milano.