

Markierte Verbindungen VIII ⁽¹⁾ Tetrachloräthylen-(¹⁴C) und Tetrachlorkohlenstoff-(¹⁴C)

Friedrich BOBERG, Hosni KHALAF und Klaus HABENSTEIN

Institut für Erdölchemie, D-3 Hannover

Eingegangen am 4. September 1970

SUMMARY

Starting with trichloromethane-(¹⁴C), tetrachloroethylene-(¹⁴C) and tetrachloromethane-(¹⁴C) are prepared by cracking of octachloropropane-(¹⁴C) (6a). The mechanisms of catalytic and thermal cracking of 6a are discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

Vom Chloroform-(¹⁴C) ausgehend werden Perchloräthylen-(¹⁴C) und Tetrachlorkohlenstoff-(¹⁴C) durch Spaltung von Octachloropropan-(¹⁴C) (6a) erhalten. Die Mechanismen der katalytischen und thermischen Spaltung von 6a werden diskutiert.

Tetrachloräthylen-(¹⁴C) (**1a**) ist aus Acetylen-(¹⁴C) über Pentachloräthan-(¹⁴C) und HCl-Abspaltung ⁽²⁾, Tetrachlorkohlenstoff-(¹⁴C) (**2a**) aus Methan-(¹⁴C) durch Chlorierung ⁽³⁾ zugänglich. Ausgehend von Chloroform-(¹⁴C) gewinnen wir **1a** und **2a** nach Reaktionsschema 1, dessen Reaktionen mit nichtmarkierten Verbindungen von Prins ⁽⁴⁾ beschrieben worden sind.

Nichtmarkierte Verbindungen werden durch Ziffern, markierte durch Ziffern und Buchstaben gekennzeichnet. Zahlen an den Formeln sind Prozentangaben zur Verteilung der Aktivität.

REAKTIONSSCHEMA I; MOLAKTIVITÄTEN DAZU IN TABELLE I.

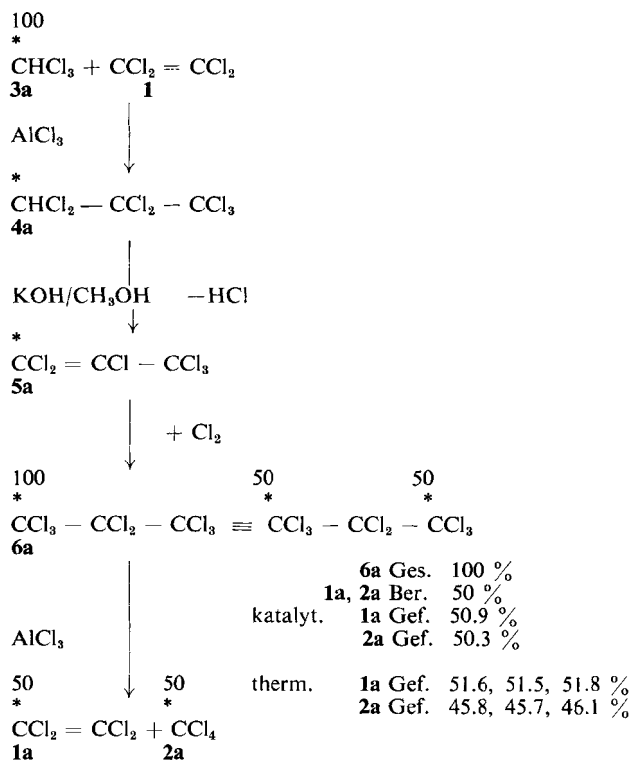


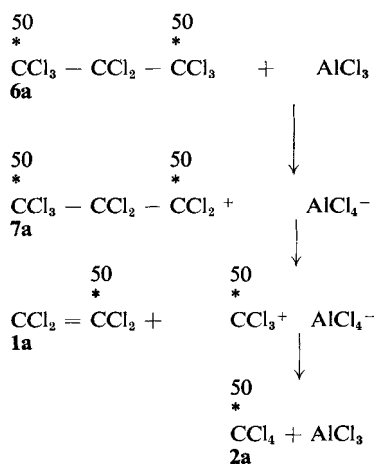
TABELLE I. Molaktivitäten zu Reaktionsschema I.

Verbdg.	[10 ⁷ Zerf./Min. × Mol]	
3a	198.60	
4a	199.60	
5a	194.23	9.988
6a		10.070
1a katalyt.		5.126
2a katalyt.		5.065
1a therm.		1.894, 1.923, 1.936
2a therm.		1.682, 1.708, 1.720

Katalytisch und thermisch läßt sich **6** zu **1** + **2** in Ausbeuten bis 90 % spalten. Bei thermischer Spaltung fallen daneben elementares Chlor und die in Abbildung 1 genannten Produkte an, von denen Hexachloräthan in der Literatur⁽⁵⁻⁷⁾ genannt ist.

Die Aktivität von **1a**, das bei katalytischer Spaltung von **6a** anfällt, steht mit der β -Spaltung der Carboniumzwischenstufe **7a** im Reaktionsschema 2 in Übereinstimmung.

REAKTIONSSCHEMA 2.



Über die von 50 % abweichenden Aktivitäten bei radikalischer Spaltung sind Untersuchungen im Gange.

Die Untersuchungen sind durch die Unterstützung des Bundesministeriums für Bildung und Wissenschaft ermöglicht worden. Dafür bedanken wir uns auch an dieser Stelle.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE.

Temperaturangaben sind nicht korrigiert. — Daten zur Gaschromatographie : F7-Gerät der Fa. Perkin-Elmer; Flammenionisationsdetektor, 2 m Stahlsäule 1/8'', 20 % Siliconöl DC 710 auf Chromosorb W-AW-DMCS, 60-80 mesh, N₂ als Trägergas, Einspritzblock 365°; Angaben zur Verstärkung und zum Temperaturprogramm in Abbildung 1.

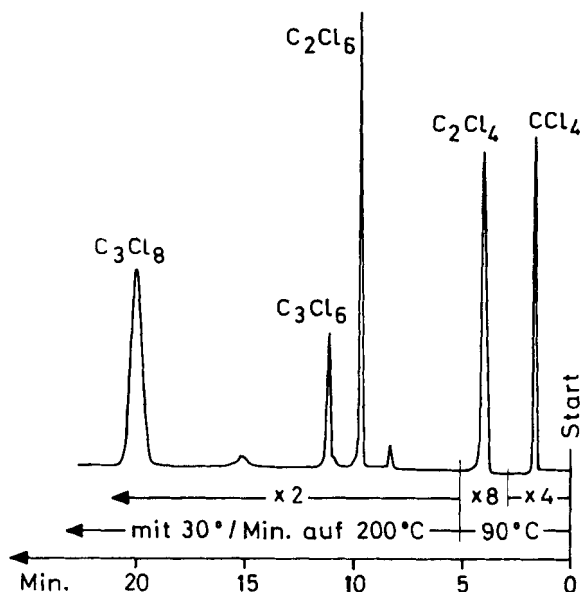


ABB. 1. Gaschromatogramm des Reaktionsproduktes der thermischen Spaltung von Octachlorpropan (6), bei 280°; zur Gaschromatographie s.S. 3.

RADIOAKTIVITÄTSMESSUNG.

Radioaktivitäten werden im Packard-Tri-Carb-Liquid Scintillation Spectrometer Modell 314E mit 5.0 g PPO + 0.3 g Dimethyl-POPOP in 1000 ccm Toluol als Szintillatorsystem bestimmt. Mit ca. 30 mg Substanz in 15 ccm Szintillatorlösung werden $>10^5$ Imp. gezählt. Löscheffekte berücksichtigen wir über das Kanalratenverhältnis⁽⁸⁾. Die Aktivitäten stehen in Tabelle 1.

Chloroform-(^{14}C) (3a).

Von der Fa. Nuclear Research Chemicals Inc. Orlando, Florida, U. S. A. bezogenes **3a** (1.1 mC/mMol) wird in der früher beschriebenen⁽⁹⁾ «Apparatur für Austauschversuche», die hier keine Hähne zum Gaseinleiten hat, mit **3** verdünnt.

1H-Heptachlorpropan-(1- ^{14}C) (4a).

Apparatur : 250 ccm Dreihalskolben mit Tropftrichter, Thermometer, Magnetrührer und Rückflußkühler mit Trockenrohr.

25 g Chloroform-(^{14}C) (**3a**), 70 g Tetrachloräthylen und 3.5 g AlCl_3 werden 6 Std. am Rückflußkühler auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen

zersetzt man durch Zutropfen von 50 ccm Eiswasser, trennt die organische Phase ab, trocknet mit Na₂SO₄ und fraktioniert über eine 15 cm lange Vigreux-Kolonne : 4 g **3a** zurück, 50.1 g **4a** vom Sdp.₄ 90°, Schmp. 29-30°, Lit. ⁽⁴⁾ : Sdp.₄₃ 147°, Schmp. 29,4°.

Hexachlor-1-propen-(1-¹⁴C) (5a).

In der bei **4a** beschriebenen Apparatur wird zur gerührten Lösung von 17.8 g **4a** + 2 Tropfen äthanol. Phenolphthalein in 15 ccm Methanol innerhalb 1 Stde. die Lösung von 4.2 g KOH in 10 ccm Methanol gegeben, bis der Indikator umschlägt. Man schüttelt mit 50 ccm Wasser, trennt die organische Phase ab, extrahiert die wäßr. Phase zweimal mit 10 ccm Äther und vereinigt die organischen Phasen. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Na₂SO₄ wird destilliert, zum Schluß über eine 15 cm Vigreux-Kolonne : 14.3 g **5a** vom Sdp.₂ 56-57°; Lit. ⁽⁴⁾ : Sdp.₁₅ 99°.

Octachlorpropan-(1.3-¹⁴C) (6a).

Apparatur : 20 cm langes Chlorierungsgefäß mit Kühlmantel, Gaseinleitungsrohr mit Verteilerring am Boden und Gasaustrittsrohr. Das Chlorierungsgefäß wird mit 3 Glühlampen (150 Watt) bestrahlt. Cl₂ wird in 2 Waschflaschen mit H₂SO₄ getrocknet. Bei 40° leitet man in 100 g **5a** + 5 Cl₂ ein, bis der Gefäßinhalt erstarrt. Sublimation bei 2 Torr liefert 125 g **6a** vom Schmp. 155°, in Übereinstimmung mit der Literatur ⁽¹⁰⁾.

Spaltung von Octachlorpropan-(1.3-¹⁴C) (6a).

Apparatur : Kolben mit absteigendem Kühler und eisgekühlter Vorlage.

a) Katalytisch : 60 g **6a** werden mit 1 g AlCl₃ 0.5 Stdn. im 130° heißen Ölbad erhitzt. Dann steigert man die Temperatur des Ölbad es allmählich auf 170°. Das Destillat wird mit 30 ccm Wasser gewaschen, mit Molekularsieb 4 Å getrocknet und über eine 5 cm Füllkörper-Kolonne fraktioniert : 25.1 g **2a** vom Sdp. 76-78° und 28.0 g **1a** vom Sdp. 120°.

b) Thermisch : 87 g **6a** + 6 werden 20 Stdn. im 280° warmen Metallbad erhitzt, wobei zwischen absteigendem Kühler und Reaktionskolben ein 10 cm langer Luftkühler steht. Unter Rührung mit dem Magnetrührer erwärmt man 85 g grünliches, nach Chlor riechendes Destillat am Rückflußkühler auf 60°, bis es farblos geworden ist. Nach der gaschromatographischen Analyse sind **1a** und **2a** je in 89 % Ausbeute entstanden. Das Rohprodukt wird über eine 30 cm Vigreux-Kolonne destilliert, bis der Sdp. 120° erreicht ist. Fraktionierung des Destillats (83 g) über eine 60 cm Füllkörper-Kolonne (1 cm Ø) liefert 34 g **2a** und 38 g **1a**, die jeweils zur Aktivitätsbestimmung bei fortlaufender gaschromatographischer Prüfung erneut fraktioniert werden; die Meßsubstanzen sind gaschromatographisch rein (1 Peak bei E64).

LITERATURVERZEICHNIS

1. Mitteilung I-VII : BOBERG, F., KIRCHHOFF, K., FRIEDEMANN, D. und KHALAF, H. — *Tetrahedron Letters* (London), **1967** : 3857; KIRCHHOFF, K., BOBERG, F., FRIEDEMANN, D. und SCHULTZE, Gg. R., ebenda, **1967** : 3861; BOBERG, F., KHALAF, H. und KIRCHHOFF, K., ebenda, **1967** : 5181; KIRCHHOFF, K., BOBERG, F. und FRIEDEMANN, D., ebenda, **1968** : 2935; BOBERG, F. und KHALAF, H. — *Liebigs Ann. Chem.*, **741** : 153 (1970); Lit. ⁽⁸⁾; Lit. ⁽¹¹⁾.
2. YILNER, S. — *Nature* [London], **191** : 820 (1961).
3. BEAMER, W. H. — *J. Amer. chem. Soc.*, **70** : 3900 (1948).
4. PRINS, H. J. — *J. prakt. Chemie*, **89** : 414 (1914).
5. KRAFFT, F. und MERZ, V. — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **8** : 1296 (1875).
6. MCBEE, E. T., HASS, H. B., CHAO, T. A., WELCH, Z. D. und THOMAS, L. E. — *Ind. Engng. Chem.*, **33** : 176 (1941).
7. GERDING, H. und RÜNDERS, W. A. — *Recueil Trav. chim. Pays-Bas*, **65** : 146 (1946).
8. KIRCHHOFF, K., BOBERG, F. und SCHULTZE, Gg. R. — *J. Labelled Compounds* [Brüssel], **3** : 184 (1967).
9. BOBERG, F., KIRCHHOFF, K. und SCHULTZE, Gg. R. — *J. Labelled Compounds* [Brüssel], **3** : 293 (1967).
10. ROEDIG, A. — *Liebigs Ann. Chem.*, **569** : 161 (1948).