

MARKIERTE VERBINDUNGEN XII ¹⁾,

PERCHLOR - 4 - METHYLEN - 1 - CYCLOPENTEN - (¹⁴C) UND - (³⁶CL) .

Friedrich Boberg und Hosni Khalaf.

Institut für Erdölchemie, D-3 Hannover,
Deutschland.

Eingegangen am 15. Januar 1972.

SUMMARY

The reaction of hexachloropropene (2) with hexachloro-1,3-cyclopentadiene (1) to perchloro-4-methylene-1-cyclopentene (3) is studied with ¹⁴C- and ³⁶Cl- labelled compounds. 3 contains C-1 or C-3 of 2. ³⁶Cl is statistically distributed on the compounds of the system. At 220° 2 is isomerized.

KURZFASSUNG

Die Reaktion von Hexachlorpropen (2) mit Hexachlor-1,3-cyclopentadien (1) zu Perchlor-4-methylen-1-cyclopenten (3) wird mit ¹⁴C- und ³⁶Cl-markierten Verbindungen untersucht. 3 enthält C-1 oder C-3 von 2. ³⁶Cl verteilt sich statistisch auf die Verbindungen des Systems. Bei 220° wird 2 isomerisiert.

Nach McBee und Mitarb. ²⁾ reagieren Hexachlorpropen (2) und Hexachlor-1,3-cyclopentadien (1) bei 220 - 240° zu Perchlor-4-methylen-1-cyclopenten (3) und Tetrachloräthylen (4); Tetrachlorkohlenstoff ist Nebenprodukt. Aus 3 haben sie ^{2,3)} über Perchlor-4-methylen-1-cyclopenten-3,5-dion (5) 1,2-Dichlor-1-cyclopenten-3,5-dion (6) erhalten. Wir haben diese Reaktionen mit markierten Verbindungen studiert.

Nichtmarkierte Verbindungen werden nur durch Ziffern, ^{14}C -markierte durch Ziffern und a oder b, ^{36}Cl -markierte durch Ziffern und x oder y gekennzeichnet.

Reaktionsschema 1 bringt die Reaktionen mit ^{14}C -markierten Verbindungen, die zeigen, daß bei der Umsetzung mit 1 endständiger Kohlenstoff aus 2a in 3a eingebaut wird. Dabei kommt vorgeschaltete Isomerisierung von 2a in Frage, denn bereits bei 220° wird reines Hexachlor-1-propen-(1- ^{14}C) (2a) in Hexachlor-1-propen-(1,3- ^{14}C) (2b) überführt. Die früher genannte Reaktionsfolge ⁴⁾ zu 10 und 10b beweist die Markierung bei 2a und 2b.

Tabelle 1: Relative Molaktivitäten MA zu Reaktionsschema 1

MA₁: Reaktionsfolge von 2a + 1 ausgehend

MA₂: Reaktionsfolge von 2a allein ausgehend

MA von 2a = 100% gesetzt

Verbdg.	Gef. MA ₁		Gef. MA ₂		Ber. MA MA [%]
	[%]	[10 ⁻⁷ Zerf./Min.xMol]	[%]	[10 ⁻⁷ Zerf./Min.xMol]	
<u>2a</u>	100.0	3.399	100.0	6.391	100
<u>3a</u>	47.7	1.620	-	-	50
<u>4a</u>	48.3	1.641	-	-	50
<u>5a</u>	49.5	1.682	-	-	50
<u>6</u>	0.8	0.027	-	-	0
<u>2b</u>	100.7	3.423	99.1	6.336	100
<u>7b</u>	97.6	3.318	99.5	6.360	100
<u>8b</u>	99.4	3.380	98.3	6.285	100
<u>9b</u>	99.6	3.387	97.8	6.253	100
<u>10b</u>	48.1	1.635	49.2	3.143	50

Reaktionsschema 2 bringt die Reaktionen mit ^{36}Cl -markierten Verbindungen. Nichtmarkiertes Hexachlorpropen (2) und Hexachlor-1.3-cyclopentadien-(^{36}Cl) (1x) oder nichtmarkiertes Hexachlor-1.3-cyclopentadien (1) und Hexachlorpropen-(^{36}Cl) (2x) liefern die markierten Reaktionsprodukte 3x und 4x und die markierten Einsatzprodukte 1x₁ und 2y. Zur Festlegung der Markierungen dienen Umsetzungen aus Reaktionsschema 2: Bei 1x₁ Überführung in 1.2.3.4-Tetrachlor-1.3-cyclopentadien-(1.2.3.4- ^{36}Cl) (11x)⁵, bei 2y durch Überführung in Trichloracrylsäure-(2,3- ^{36}Cl) (9x)⁶, bei 3x durch Überführung in 1,2-Dichlor-(^{36}Cl)-4-[dichlormethylen-(^{36}Cl)]-1-cyclopenten-3,5-dion (5x)² und weiter in 1,2-Dichlor-1-cyclopenten-3,5-dion-(1,2- ^{36}Cl)³. Die Übereinstimmung der berechneten und gefundenen Werte zeigt, daß sich bei der Umsetzung von 2x mit 1 oder von 2 mit 1x ^{36}Cl statistisch auf Reaktionsprodukte und zurückgewonnene Einsatzprodukte verteilt.

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

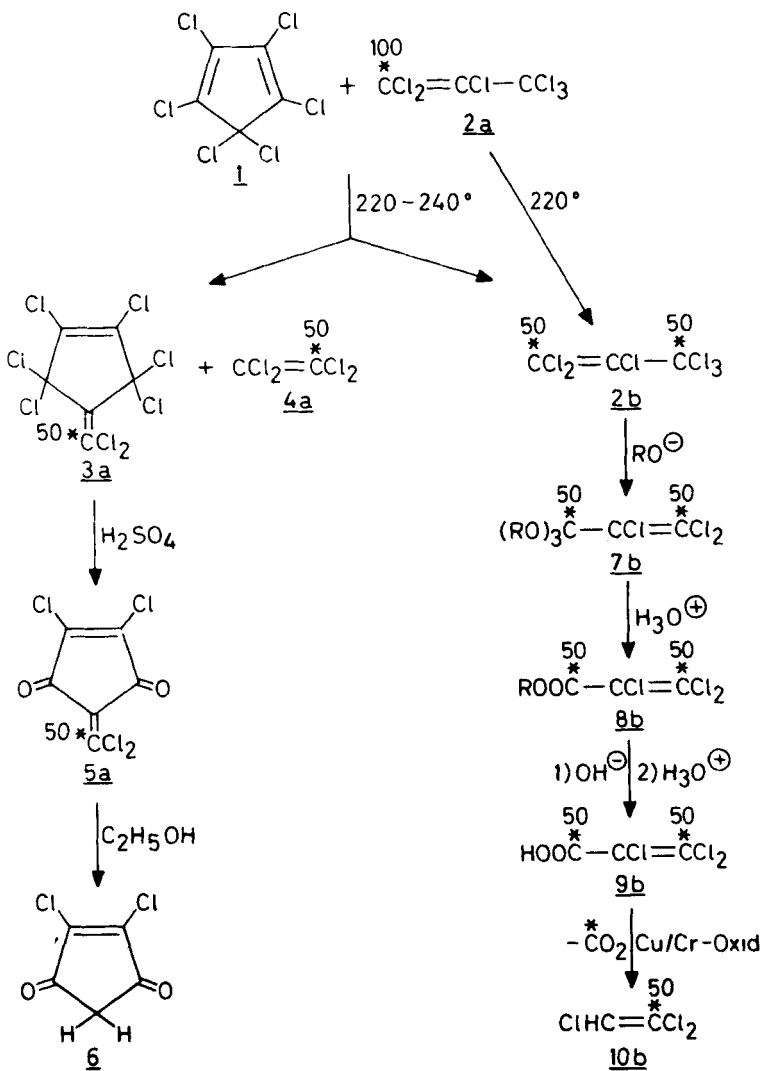
Beschreibung der Versuche

Temperaturangaben sind nicht korrigiert.

Daten zur Gaschromatographie: F6-Gerät der Fa. Perkin-Elmer, Wärmeleitfähigkeitszelle, 2 m Stahlsäule 1/8", 20% Siliconöl DC 710, 60 - 80 mesh, He als Trägergas, Säulentemperatur 100°, Einspritzblock 365°.

Radioaktivitätsmessung

Radioaktivitäten werden im Packard-Tri-Carb-Liquid-Scintillation-



Reaktionsschema 1: ^{14}C -markierte Verbindungen, Molaktivitäten s. Tabelle 1

Tabelle 2: Relative Molaktivitäten MA zu Reaktionsschema 2

Vers. 1, 2, 4: $2x$ mit 1 umgesetzt, MA von $2x = 100\%$ gesetzt

Vers. 3: 2 mit $1x$ umgesetzt, MA von $1x = 100\%$ gesetzt

Vers. Nr. ($2x:1$ oder $2:1x$)	MA [%]															
	$3x$	$4x$	$5x$	$6x$	$1x_1$	$11x$	$2y$	$9x$	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
1 (2:1)	88.9	89.9	44.4	43.5	44.4	45.8	22.2	22.4	66.7	69.0	44.4	44.0	66.7	69.4	33.3	32.0
2 (1:1)	66.7	67.1	33.3	32.1	33.3	35.0	16.7	16.6	50.0	50.6	33.3	34.1	50.0	49.6	25.0	24.8
3 (1:1)	66.7	68.2	33.3	31.8	33.3	34.2	16.7	16.2	50.0	49.9	33.3	33.9	50.0	49.1	25.0	24.6
4 (1:2)	44.4	45.3	22.2	22.6	22.2	21.8	11.1	11.7	33.3	35.5	22.2	22.3	33.3	34.3	16.7	16.9

Tabelle 3: Molaktivitäten MA zu Reaktionsschema 2

Vers. Nr.	MA [10^{-7} Zerf./Min. x Mol]											
	$1x$	$2x$	$3x$	$4x$	$5x$	$6x$	$1x_1$	$11x$	$2y$	$9x$	Ber.	Gef.
1	-	4.035	3.628	1.756	1.848	0.9038	2.784	1.775	2.800	1.291		
2	-	4.035	2.707	1.295	1.412	0.6698	2.042	1.376	2.001	1.001		
3	3.621	-	2.470	1.151	1.238	0.5865	1.806	1.228	1.777	0.8908		
4	-	4.035	1.829	0.9100	0.8796	0.4702	1.432	0.8998	1.384	0.6819		

Spectrometer Modell 3375 mit 5.0 g PPO + 0.3 g Dimethyl-POPOP in 1000 ccm Toluol als Szintillatorsystem bestimmt. Löscheffekte berücksichtigen wir über das Kanalratenverhältnis mit einem äußeren Ra/Am-Standard. Mit ca. 30 mg Substanz in 15 ccm Szintillatorlösung werden $>10^5$ Imp. gemessen.

Allgemeine Arbeitsvorschriften

A) Perchlor-4-methylen-1-cyclopenten (3)

Apparatur: 100 ccm-Kolben mit in die Flüssigkeit ragendem Thermometer und aufgesetzter 50 cm-Füllkörperkolonne, die mit Asbestband isoliert ist und oben einen absteigenden Kühler trägt. 0.12 Mol 2 werden mit 0.12 Mol destilliertem 1 (Hooker Electrochemicals Company, Sdp.₁ 72°) 5 Stdn. im 270° heißen Metallbad erhitzt. Es werden 0.8 g Destillat D erhalten. Die Innentemperatur liegt zum Schluß bei 240°.

Kolbenrückstand: Beim Abkühlen kristallisiert 3 aus, man saugt ab (Filtrat F), wäscht mit kaltem Methanol und kristallisiert 3 aus Benzin/Tetrachlorkohlenstoff (1:1) um; Schmp. 182 - 183°, 183 - 184° nach Lit. ²⁾.

Filtrat F: Fraktionierung bei 1 Torr über eine 15 cm-Kolonne mit Glaswendelfüllung liefert reines 2 vom Sdp.₁ 58°, Sdp.₁₅ 99° nach Lit. ⁹⁾ und reines 1 vom Sdp.₁ 72°, Sdp.₇₅₃ 239° nach Lit. ¹⁰⁾ zurück.

Destillat D: Fraktionierung über eine 5 cm-Vigreux-Kolonne liefert 4 vom Sdp. 120°. Das Tetrachloräthylen-Destillat wird fortlaufend gaschromatographisch geprüft.

B) Perchlor-4-methylen-1-cyclopenten-3.5-dion (5).

0.04 Mol 3 werden in 60 ccm konz. H_2SO_4 bei 120° gerührt, bis alles gelöst ist (2 Stdn.). Man gießt nach dem Abkühlen auf Eis, saugt 5 ab, trocknet es auf dem Tonteller und kristallisiert aus Benzin/Aceton (4:1) um; Schmp. 232° , $231 - 232^\circ$ nach Lit. ²⁾.

C) 1,2-Dichlor-1-cyclopenten-3.5-dion (6)

0.027 Mol 5 werden in 90 ccm Äthanol 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Man engt bis zur Kristallisation ein, saugt ab und kristallisiert aus Benzin um; Schmp. $162 - 163^\circ$, $163 - 164^\circ$ nach Lit. ³⁾.

¹⁴C-markierte Verbindungen zu Reaktionsschema 1

Hexachlorpropen-(1,3-¹⁴C) (2b) aus Hexachlor-1-propen-(1-¹⁴C) (2a): 35 g 2a ⁴⁾ werden im Metallbad bei 240° 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und dann fraktioniert; Sdp. 56° .

Perchlor-4-methylen-(¹⁴C)-1-cyclopenten (3a): Aus 60.0 g 2a und 32.9 g 1 werden nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift A) 15.7 g 3a erhalten.

Perchlor-4-methylen-(¹⁴C)-1-cyclopenten-3.5-dion (5a): Aus 13 g 3a werden nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift B) 4.4 g 5a erhalten.

¹⁴C-markierte Verbindungen 7b bis 10b

Ausgehend von 2b erfolgen die Umsetzungen nach den Arbeitsvorschriften von Lit. ⁴⁾

³⁶Cl-markierte Verbindungen zu Reaktionsschema 2

Hexachlor-1.3-cyclopentadien-(³⁶Cl) (1x): Aus 1 und AlCl₃-(³⁶Cl) nach Lit. 7).

Hexachlorpropen-(1.3-³⁶Cl) (2x): Aus 2 und AlCl₃-(³⁶Cl) nach Lit. 8).

Trichloracrylsäure-(2.3-³⁶Cl) (9x): Aus 2y und konz. H₂SO₄ nach Lit. 6).

Perchlor-4-methylen-1-cyclopenten-(³⁶Cl) (3x), Tetrachlor-äthylen-(³⁶Cl) (4x), Hexachlor-1.3-cyclopentadien-(³⁶Cl) (1x₁), Hexachlorpropen-(1.2.3-³⁶Cl) (2y): Umsatz nach Arbeitsvorschrift A), Daten dazu in Tabelle 4.

Tabelle 4

Vers. Nr.	Einsatz	Produkte
1	60.0 g <u>2x</u> + 32.9 g <u>1</u>	17.3 g <u>3x</u> , 13.3 g <u>4x</u> , 5.3 g <u>1x₁</u> , 33.2 g <u>2y</u>
2	30.0 g <u>2x</u> + 32.9 g <u>1</u>	14.5 g <u>3x</u> , 8.7 g <u>4x</u> , 5.2 g <u>1x₁</u> , 2.3 g <u>2y</u>
3	30.0 g <u>2</u> + 32.9 g <u>1x</u>	15.7 g <u>3x</u> , 8.0 g <u>4x</u> , 5.6 g <u>1x₁</u> , 2.1 g <u>2y</u>
4	30.0 g <u>2x</u> + 65.8 g <u>1</u>	23.4 g <u>3x</u> , 8.4 g <u>4x</u> , 32.2 g <u>1x₁</u> , 1.9 g <u>2y</u>

Perchlor-4-methylen-1-cyclopenten-3.5-dion-(³⁶Cl) (5x): Umsatz nach Arbeitsvorschrift B); 4 Versuche mit jeweils 10.0 g 3x.

liefern 4.3 - 5.0 g 5x.

1.2-Dichlor-1-cyclopenten-3.5-dion-(³⁶Cl) (6x): Umsatz nach Arbeitsvorschrift C); 4 Versuche mit jeweils 4.0 g 5x liefern 1.2 - 1.5 g 6x.

1.2.3.4-Tetrachlor-1.3-cyclopentadien-(^{36}Cl) (11x): Zur Lösung von 5.0 g 1x, in 15 ccm Eisessig werden 3.0 g Zinkstaub innerhalb 1 Stde. bei 20° zugefügt. Man gibt 25 ccm Wasser hinzu, filtriert ab, trocknet auf dem Tonteller, kristallisiert aus Benzin um und sublimiert anschließend im Hochvakuum. Ausb. von 4 Versuchen 2.3 - 2.5 g 11x, Schmp. 63° , $63.5 - 64^\circ$ nach Lit. ⁵⁾.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) XI. Mitteilung: F. Boberg und H. Khalaf, J. Labelled Compounds [Brüssel] 7, 417 (1971).
- 2) E.T. McBee, H.E. Ungnade, H. Rakoff und K. Dinbergs, J. Amer. chem. Soc. 77, 4379 (1955).
- 3) E.T. McBee, C.W. Roberts und K. Dinbergs, J. Amer. chem. Soc. 78, 489 (1956).
- 4) F. Boberg, K. Kirchhoff, D. Friedemann und H. Khalaf, Tetrahedron Letters [London] 1967, 3857; siehe dazu auch F. Boberg, H. Khalaf und K. Kirchhoff, J. Labelled Compounds [Brüssel] 7, 247 (1971).
- 5) A. Roedig und L. Hörnig, Chem. Ber. 88, 2003 (1955).
- 6) F. Boberg und H. Khalaf, J. Labelled Compounds [Brüssel] 7, 255 (1971).
- 7) F. Boberg und H. Khalaf, J. Labelled Compounds [Brüssel] , (XIII. Mitteilung) im Druck.
- 8) F. Boberg, K. Kirchhoff und Gg. R. Schultze, J. Labelled Compounds [Brüssel] 3, 293 (1967).
- 9) H.J. Prins, J. prakt. Chem. [2] 89, 414 (1914).
- 10) J.A. Krvnitsky und R.W. Bost, J. Amer. chem. Soc. 69, 1918 (1947).