

MARKIERTE VERBINDUNGEN XIII <sup>1)</sup>HEXACHLOR - 1,3 - CYCLOPENTADIEN - (<sup>36</sup>Cl) .

Friedrich Boberg und Hosni Khalaf.  
 Institut für Erdölchemie, D-3 Hannover,  
 Deutschland.  
 Eingegangen am 15. Januar 1972.

## SUMMARY

*The exchange of chlorine between hexachloro-1,3-cyclopentadiene and  $AlCl_3-(^{36}Cl)$  is studied. Chloro-cyclo-C<sub>5</sub>-compounds-(<sup>36</sup>Cl) are synthesized.*

## KURZFASSUNG

*Der Chloraustausch zwischen Hexachlor-1,3-cyclopentadien und  $AlCl_3-(^{36}Cl)$  wird untersucht. Chloro-cyclo-C<sub>5</sub>-Verbindungen-(<sup>36</sup>Cl) werden synthetisiert.*

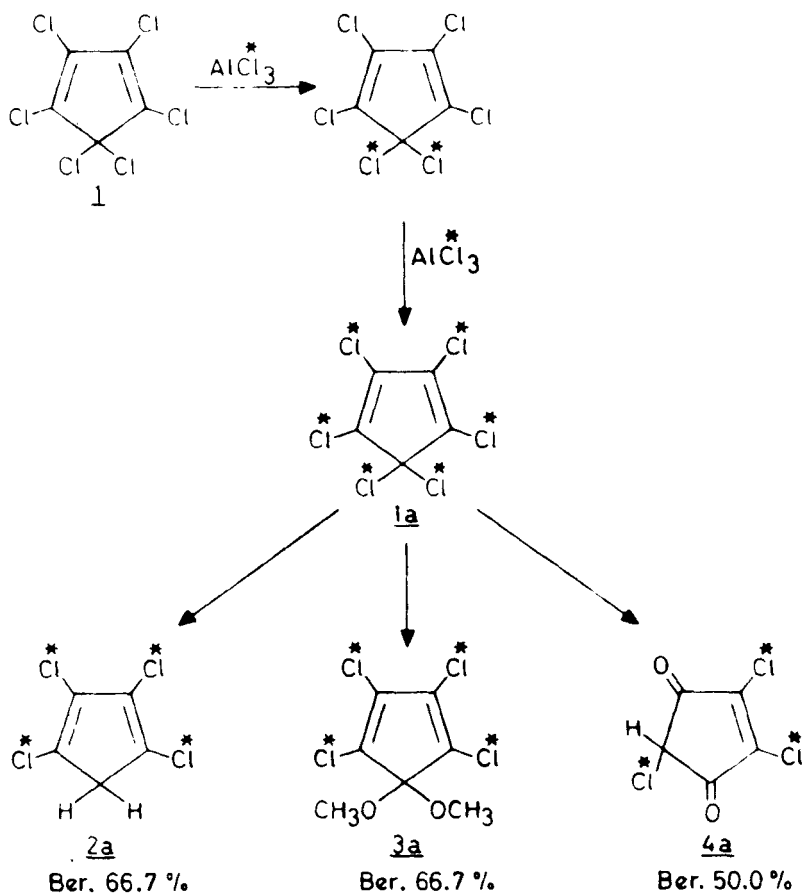
Zwischen Hexachlor-1,3-cyclopentadien (1) und  $AlCl_3-(^{36}Cl)$  tritt in Methylenechlorid-Lösung Chloraustausch ein. Zum Nachweis der Markierung wird Hexachlor-1,3-cyclopentadien-(<sup>36</sup>Cl) a) mit Zink/Eisessig <sup>2)</sup> in 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien-(<sup>36</sup>Cl) (2a), b) mit methanolischem Natriummethylat in 5,5-Dimethoxy-1,2,3,4-tetrachlor-1,3-cyclopentadien-(<sup>36</sup>Cl) (3a) <sup>3,4)</sup>, c) mit Schwefelsäure <sup>5,6)</sup> in 1,2,4-Trichlor-1-cyclopenten-3,5-dion-(<sup>36</sup>Cl) (4a) überführt.

Nichtmarkierte Verbindungen werden durch Ziffern, <sup>36</sup>Cl-markierte durch Ziffern und a gekennzeichnet.

1a mit statistischer Verteilung von <sup>36</sup>Cl verlangt für 2a, 3a und 4a 66,7%, 66,7% und 50% der Molaktivität für 1a.

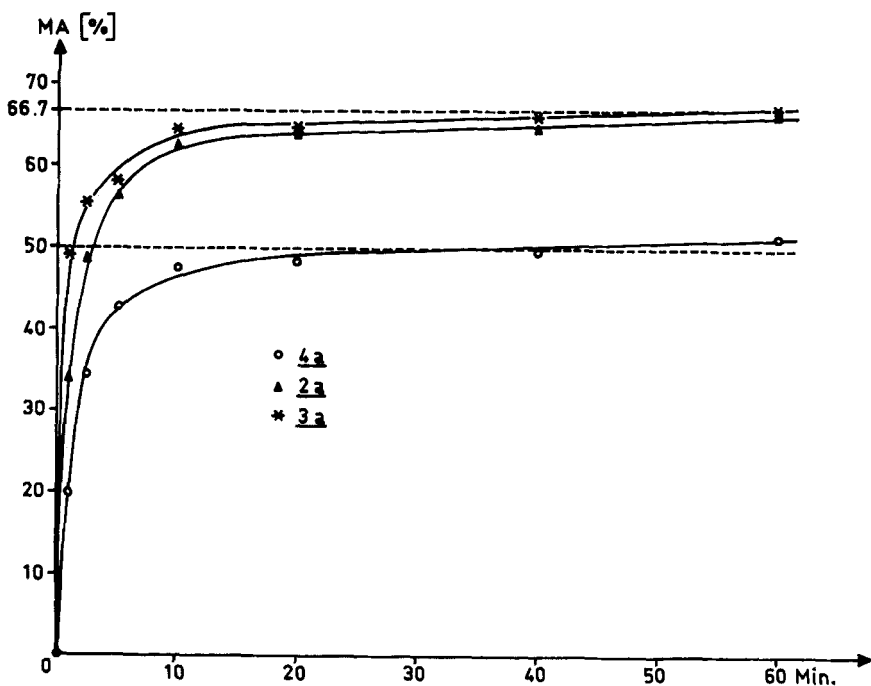
Das ist nach Abb. 1 in allen Fällen nach 60 Minuten der

Fall. Für kürzere Austauschzeiten zeigen die niedrigeren relativen Molaktivitäten von 2a, 3a und 4a die bevorzugte Markierung der  $\text{CCl}_2$ -Gruppe des Hexachlor-1,3-cyclopentadiens (1).



Reaktionsschema 1

Nach unseren früheren Untersuchungen <sup>7-9)</sup> tritt der Austausch zwischen fröh organischen Chlorverbindungen und  $\text{AlCl}_3$  bevorzugt am positivsten Kohlenstoff ein. Das von Fritz und Schäfer <sup>10)</sup> bewiesene Addukt aus Hexachlor-1.3-cyclopentadien (1) und  $\text{AlCl}_3$ , mit dem positiven C-5, erklärt den bevorzugten Austausch an der  $\text{CCl}_2$ -Gruppe von 1.



**Abb. 1:** Molaktivitäten MA von 2a, 3a und 4a, bezogen auf 1-( $^{36}\text{Cl}$ ) = 100%, in Abhängigkeit von der Austauschzeit

Tabelle 1: Molaktivitäten zu Reaktionsschema 1 und Abbildung 1,  $1-(^{36}\text{Cl}) = 100\%$  gesetzt;  
Austauschzeiten siehe Tab. 2,  $1-(^{36}\text{Cl})$  aus Tab. 2 jeweils mit 1 verdünnt

Vers. Nr.	$1-(^{36}\text{Cl})$ $[10^{-7} \text{ Zerf./Min.}$ $\times \text{ Mol}]$	$2a$ $[10^{-7} \text{ Zerf./Min.}$ $\times \text{ Mol}]$	$3a$ $[10^{-7} \text{ Zerf./Min.}$ $\times \text{ Mol}]$	$4a$ $[10^{-7} \text{ Zerf./Min.}$ $\times \text{ Mol}]$	$[\%]$
1	1.457	0.4992	0.7172	0.2871	19.7
2	10.48	5.098	5.798	3.753	34.1
3	11.08	6.264	6.448	4.751	42.9
4	10.32	6.460	6.649	4.933	47.8
5	10.33	6.610	6.669	5.041	48.8
6	13.72	8.866	9.069	6.750	49.2
7	9.892	6.597	6.585	5.082	51.4

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.

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

Hexachlor-1.3-cyclopentadien-( $^{36}\text{Cl}$ ) 1a aus 1 und  $\text{AlCl}_3$ -( $^{36}\text{Cl}$ )

Apparatur: 100 ccm-Kolben (NS 29) mit Magnetrührer, Rückflußkühler und Trockenrohr. Der Kolben wird im Wasserbad thermostatisiert.

Die Ansätze und Bedingungen stehen in Tabelle 2. Man gibt  $\text{AlCl}_3$ -( $^{36}\text{Cl}$ ) zur gerührten, frisch destillierten Lösung von 1 (Hooker Electrochemicals Company) in Dichlormethan, fügt nach dem Austausch Wasser zu (20 ccm/g  $\text{AlCl}_3$ ), rührt noch 2 Min., trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit 20 ccm Äther. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit 20 ccm Wasser gewaschen, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird über eine 15 cm-Vigreux-Kolonne im Vakuum destilliert, Sdp.<sub>1</sub>  $72^\circ$ , Sdp.<sub>4</sub>  $83 - 84^\circ$  nach Lit. <sup>11)</sup>.

Tabelle 2: Austauschversuche

Vers. Nr.	$\frac{1}{[g]}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [g]	$\text{AlCl}_3-(^{36}\text{Cl})$ [g]	Zeit [Min.]	$\frac{1-(^{36}\text{Cl})}{[10^{-8} \text{ Zerf./Min.} \times \text{Mol}]}$
1	8.7	29.9	0.475	1.0	+) )
2	12.3	42.0	0.667	2.5	5.401
3	10.2	34.9	0.553	5.0	5.923
4	9.4	32.0	0.508	10	6.129
5	8.3	28.4	0.450	20	6.104
6	10.5	35.9	0.569	40	6.309
7	9.4	32.0	0.508	60	6.478

+) Wert für verdünntes  $\frac{1-(^{36}\text{Cl})}{[g]}$  in Tab. 1.

1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-cyclopentadien-( $^{36}\text{Cl}$ ) (2a) aus Hexachlor-1,3-cyclopentadien-( $^{36}\text{Cl}$ ) (1a)

Zur gerührten Lösung von 5.0 g 1a in 15 ccm Eisessig werden bei 20° innerhalb 1 Stde. 3.0 g Zinkstaub gegeben. Man fügt 25 ccm Wasser zu; saugt ab, wäscht mit Wasser, trocknet auf einem Tonteller, kristallisiert aus Benzin um und sublimiert; Ausbeute 2.5 - 2.8 g 2a vom Schmp. 63°, 63.5 - 64° nach Lit. 2).

1,2,3,4-Tetrachlor-5,5-dimethoxy-1,3-cyclopentadien-( $^{36}\text{Cl}$ ) (3a) aus Hexachlor-1,3-cyclopentadien-( $^{36}\text{Cl}$ ) (1a)

Die Lösung aus 1,3 g Natrium und 10 ccm Methanol wird zu 5.0 g 1a in 10 ccm Methanol getropft, so daß die Temperatur nicht über 20° ansteigt. Man rührt 2 Stdn. weiter, destilliert im Wasserstrahlpumpenvakuum ca. 10 ccm Methanol ab, schüttelt mit 20 ccm

Wasser durch, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit 20 ccm Äther. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und dann über eine 5 cm-Vigreux-Kolonne destilliert; Ausbeute 2.7 - 3.0 g 3a vom Sdp.<sub>1</sub> 80°, Sdp.<sub>0.5</sub> 79 - 82° nach Lit. <sup>3)</sup>.

1,2,4-Trichlor-1-cyclopenten-3,5-dion-(<sup>36</sup>Cl) (4a) aus Hexachlor-1.3-cyclopentadien-(<sup>36</sup>Cl) (1a)

5.0 g 1a werden mit 30 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 120° 1 Stde. gerührt. Die erkaltete Lösung wird auf Eis gegossen. Man saugt ab, trocknet auf dem Tonteller, kristallisiert aus Benzin um und sublimiert anschließend. Ausbeute 2.2 - 2.4 g 4a vom Schmp. 66 - 68°, 68° nach Lit. <sup>6)</sup>.

#### Literatur

- 1) XII. Mitteilung: F. Boberg und H. Khalaf, J. Labelled Compounds [Brüssel], im Druck.
- 2) A. Roedig und L. Hörnig, Chem. Ber. 88, 2003 (1955).
- 3) siehe dazu Amer. Patent 2 613 229 (Erf. W.J. Croxwall) vom 7.10.1952, C.A. 47, 1328 (1953).
- 4) J.A. Krynitsky und R.W. Bost, J. Amer. chem. Soc. 69, 1918 (1947).
- 5) H.J. Prins, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65, 455 (1946).
- 6) A. Roedig und G. Märki, Liebigs Ann. Chem. 636, 1 (1960).

- 7) F. Boberg, K. Kirchhoff und Gg. R. Schultze, J. Labelled Compounds [Brüssel] 3, 293 (1967).
- 8) F. Boberg und H. Khalaf, J. Labelled Compounds [Brüssel] ,  
im Druck.
- 9) H. Khalaf, Dissertation TU Hannover 1969.
- 10) H.P. Fritz und L. Schäfer, J. Organometal. Chem. 1, 318 (1964).
- 11) E.T. McBee und C.F. Baranauckas, Ind. Eng. Chem. 41, 806 (1949).