

MARKIERTE VERBINDUNGEN XIV ⁽¹⁾ CHLORIERENDE SPALTUNG VON NAPHTHALIN-(1-¹⁴C)

Eckhard Zörkendörfer und Friedrich Boberg ^{*)}

Eingegangen am 29. Februar 1972

SUMMARY

The chlorination of naphthalene-(1-¹⁴C) to octachloro-naphthalene-(1-¹⁴C), decachloro-1.4-dihydronaphthalene-(1.4.5.8-¹⁴C), octachloro-indene-(1.3.4.7-¹⁴C) + CCl₄, decachloro-indane-(1.3.4.7-¹⁴C) shows, that a β-carbon atom of naphthalene is eliminated by chlorolysis.

Kurzfassung

Die Chlorierung von Naphthalin-(1-¹⁴C) zu Octachlor-naphthalin-(1-¹⁴C), Decachlor-1.4-dihydronaphthalin-(1.4.5.8-¹⁴C), Octachlor-inden-(1.3.4.7-¹⁴C) + CCl₄, Decachlor-indan-(1.3.4.7-¹⁴C) zeigt, daß ein β-Kohlenstoffatom des Naphthalins durch Chlorolyse eliminiert wird.

Nichtmarkierte Verbindungen werden nur durch Ziffern, ¹⁴C-markierte durch Ziffern und a oder b gekennzeichnet.

^{*)} Institut für Erdölchemie, D-3 Hannover

Nach Vollmann (2,3) wird Naphthalin (1) mit Antimon(V)-chlorid als Katalysator zum Octachlor-naphthalin (4) und Decachlor-1.4-dihydronaphthalin (5), mit Eisen(III)-chlorid weiter zu Octachlor-inden (3) + Tetrachlorkohlenstoff (2) und schließlich zum Decachlor-indan (8) über die nicht bewiesenen Zwischenstufen 7 und 6 chloriert. - Mit FeCl_3 als Katalysator wird Naphthalin (1) direkt zu 2, 3 und 8 chloriert (4). Es werden Ausbeuten für 8 von 60 - 70% (3,5) genannt. Unter extremen Bedingungen tritt mit FeCl_3 in 97% Ausbeute Chlorolyse zu Tetrachlorkohlenstoff (2) ein (6).

Für die Chlorierung des Naphthalins (1) zu Tetrachlorkohlenstoff (2) + Decachlor-Indan (8) formuliert Schwemberger (4) Chlorolyse unter Eliminierung des α -Kohlenstoffs von 1 bzw. von einem Folgeprodukt von 1.

Ausgehend von Naphthalin-(1- ^{14}C) (1a) - entsprechend Naphthalin-(1.4.5.8- ^{14}C), da die α -Positionen gleichwertig sind - haben wir gefunden, daß nicht der α -Kohlenstoff, sondern wie im Reaktionsschema der β -Kohlenstoff aus dem C_{10} -System chlorolytisch entfernt wird. Den Beweis bringen die Aktivitäten der Verbindungen in Tab.1, die wie folgt dargestellt worden sind: Chlorierung von 1a in Sulfurylchlorid mit elementarem Chlor + Eisenpulver führt bei 50 - 60° zu 5a und wenig 4a. Reineres 4a wird aus 5a beim Erhitzen über den Schmelzpunkt erhalten. Chlorierung von geschmolzenem 5a mit elementarem Chlor + Eisenpulver bei 190 - 205° liefert 2 und 8a, das bei 290 - 310° unter Chlorabspaltung in 3a übergeht.

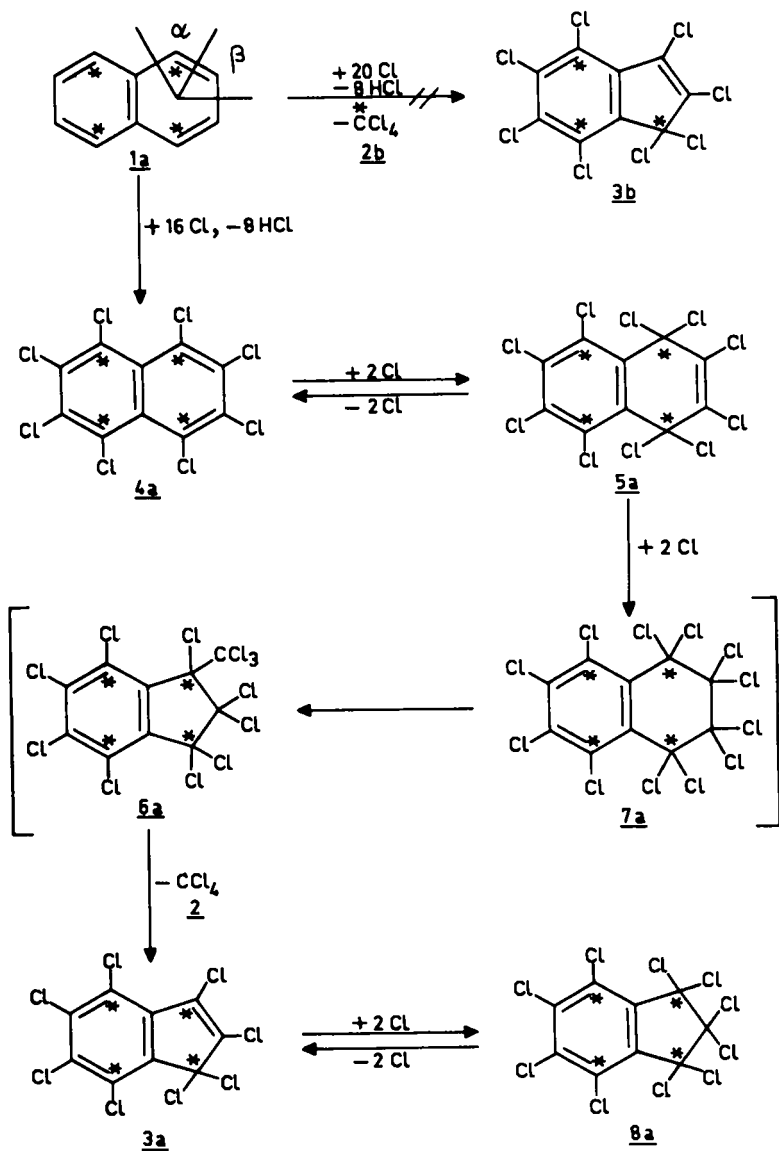


Tabelle 1: Molaktivitäten, relative Gef.-Werte beziehen sich auf 4a aus 5a

Reaktions- folge	Ber. [%]	[%]	Gef. [10^{-8} Zerf.x Min. $^{-1}$ x Mol $^{-1}$]
<u>4a</u>	100	100.2	1.273
<u>5a</u>	100	99.1	1.258
<u>4a</u> aus <u>5a</u>	100	100	1.270
<u>8a</u>	100	100.3	1.274
<u>3a</u>	100	100.6	1.277
<u>2</u>	0	0.000	0.000

Damit ist die Spaltung zwischen C- α und dem Brücken-C, die relative Molaktivitäten 75% für 3b und 25% für 2b verlangt, ausgeschlossen.

Die Untersuchungen sind durch die Unterstützung des Bundesministeriums für Bildung und Wissenschaft ermöglicht worden. Dafür bedanken wir uns auch an dieser Stelle. Die Farbenfabriken Bayer stellten uns freundlicherweise Naphthalin und Sulfurylchlorid zur Verfügung.

Beschreibung der Versuche

Allgemeines. - Literaturhinweise für die nichtmarkierten Verbindungen stehen an den Überschriften. Temperaturangaben sind nicht korrigiert. Schmelzpunkte sind nach Tottoli (Apparat von Büchi) bestimmt.

Gaschromatographie = GC. - F6-Gerät der Fa. Perkin-Elmer mit Wärmeleitfähigkeitszelle, 2 m-Stahlsäule, 3 mm \emptyset , 20% Siliconöl DC 710 auf Chromosorb W-AW-DMCS, 60 - 80 mesh, He als Trägergas, Säulentemperatur 50 $^{\circ}$ für 2, 70 $^{\circ}$ für 1, Einspritzblock 365 $^{\circ}$.

Aktivitätsmessung. - Flüssigkeitsszintillationspektrometer: Packard-Tri-Carb 3375; Szintillatorsystem: 5.0 g PPO+ 0.3 g Dimethyl-POPOP in 1000 ml Toluollösung. Löscheffekte werden mit der Extrapolationsmethode nach Kirchhoff ⁽⁹⁾ erfaßt. Mit ca. 30 mg Substanz in 15 ml Szintillatorlösung werden bei markierten Verbindungen für jeweils 3 Einwaagen 3 mal 10⁵ Impulse gemessen. Zur Aktivitätsbestimmung von CCl₄ werden 5 Einwaagen jeweils 2 mal 20 Min. gemessen. Die Molaktivitäten stehen in Tabelle 1.

1) Naphthalin-(1-¹⁴C) (1a). - Man öffnet die Ampulle mit 50 µC Naphthalin-(1-¹⁴C) (Radiochemical Centre, Amersham), gibt sie sofort in die Lösung von 100 g Naphthalin in 300 ml Benzol, schüttelt um, läßt über Nacht stehen, filtriert und wäscht mit Benzol. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird geschmolzen und bei 16 mbar von Benzolresten befreit; kein Benzolpeak im GC einer 10-proz. Toluollösung.

2) Decachlor-1.4-dihydronaphthalin-(1.4.5.8-¹⁴C) (5a) und Octachlor-naphthalin-(1-¹⁴C) (4a) (7). - Apparatur: 1000 ml Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Chloreinleitungsrohr bzw. Destillationsbrücke mit Vorlage. Der Kolben wird im Ölbad geheizt. - In die Lösung von 50 g 1a nach 1) + 2 g Eisenpulver in 500 ml SO₂Cl₂ wird unter Rühren Cl₂ eingeleitet, wobei die Temperatur bis 50° ansteigt. Nach ca. 2 Stdn. ist die exotherme Reaktion beendet. Man erwärmt dann auf 55°, chloriert 10 Stdn. weiter, ersetzt den Rückflußkühler durch einen absteigenden Kühler, erwärmt bei weiterem langsamen Durchleiten von Cl₂ auf 70° Innentemperatur und hält bei dieser Temperatur, bis 550 g SO₂Cl₂ überdestilliert sind. Der beim Erkalten erstarrende dunkle Rückstand wird über eine Glasfritte abgesaugt und mit SO₂Cl₂ gewaschen. Es fallen 149 g und nach Einengen der Mutterlauge weitere 12.5 g graues 5a an. Kristallisation der vereinigten Rohprodukte aus 350 ml CHCl₃ liefert 57.5 g, Einengen der Mutterlauge weitere 61.5 g (Kristallisat II) 5a in derben Kristallen. Auskochen der vereinigten Kristallisate mit Eisessig und erneute Kristallisation des Ungelösten aus CHCl₃ führen schließlich zu weißem 5a in derben

Kristallen vom Schmp. 213° , das zur Aktivitätsbestimmung dient. Lit.: Schmp. 208° (2,7), $216 - 218^{\circ}$ (10). - Aus der Mutterlauge von Kristallisat II kristallisieren bei 0° über Nacht 0.4 g 4a in feinen Nadeln. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton/ CHCl_3 werden 0.2 g bräunliches 4a vom Schmp. 196° erhalten. Lit.: Schmp. 192° (2), $195 - 196^{\circ}$ (11), 196° (12), $196 - 197^{\circ}$ (13), $196 - 198^{\circ}$ (10), $197.5 - 198^{\circ}$ (4), 203° (14,15).

3) Octachlor-naphthalin-(1- ^{14}C) (4a) aus Decachlor-1.4-dihydro-naphthalin-(1.4.5.8- ^{14}C) (5a) (7). - Apparat: 50 ml-Kolben mit Rückflußkühler. Der Kolben wird im Metallbad geheizt. - 5 g 5a nach 2) werden bis zur Beendigung der Chlorentwicklung auf 210° erhitzt. Kristallisation des Kolbeninhalts aus Aceton/ CHCl_3 liefert 3.8 g 4a; weiße Nadeln vom Schmp. 196.5° , die zur Aktivitätsbestimmung benutzt werden.

4) Decachlor-indan-(1.3.4.7- ^{14}C) (8a) und Tetrachlorkohlenstoff (2) aus Decachlor-1.4-dihydronaphthalin-(1.4.5.8- ^{14}C) (5a) (3). - Apparat: Längliches Chlorierungsgefäß von 150 ml Inhalt mit Magnetrührer, Gaseinleitungsrohr, Thermometer, Destillationsbrücke mit Vorlage im Eisbad und daran anschließend Kühlfalle im $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ -Bad. Das Chlorierungsgefäß wird im Flüssigkeitsbad erhitzt. - In 46 g geschmolzenes 5a nach 2) + 0.5 g Eisenpulver leitet man bei $190 - 205^{\circ}$ unter Rühren solange Cl_2 ein, bis sich in der Vorlage kein Destillat mehr abscheidet. Nach Wechseln der Vorlage wird dann unter weiterem Einleiten von Cl_2 die Temperatur stündlich um ca. 20° gesenkt, bis die Schmelze bei 124° erstarrt. Man löst in 100 ml heißem CCl_4 , filtriert vom FeCl_3 ab, dampft das Lösungsmittel ab, kristallisiert aus 225 ml Eisessig um, saugt ab, wäscht mit Aceton und erhält 34 g. Weiteres Umkristallisieren aus Aceton führt zu weißem 8a vom Schmp. $138 - 138.5^{\circ}$ für die Aktivitätsbestimmung. Lit.: Schmp. $133 - 135^{\circ}$ (10), $134 - 135^{\circ}$ (3,8,12,17), 135° (5,18), $135 - 136^{\circ}$ (2,19), $135.5 - 136.5^{\circ}$ (20), $136 - 137^{\circ}$ (16), $138 - 138.5^{\circ}$ (21), $138 - 139^{\circ}$ (4). - Durch das Kondensat der Vorlage wird

zur Entfernung von Cl₂ solange Luft geleitet, bis das Produkt farblos ist. Destillation des Rückstandes liefert 4 g CCl₄ für die Aktivitätsbestimmung; GC 1 Peak. Abdampfen des Cl₂ aus der Kühlfalle und Fraktionierung des Rückstandes führen zu weiteren 4 g inaktivem CCl₄ (2).

5) Octachlor-Inden-(1.3.4.7-¹⁴C) (3a) aus Decachlor-Indan-(1.3.4.7-¹⁴C) (8a) (8). - Apparatur: 50 ml-Kolben mit Rückflußkühler.

Der Kolben wird im Metallbad erhitzt. - 5 g 8a nach 4) werden bis zur Beendigung der Cl₂-Entwicklung auf 290 - 310° erhitzt. Man destilliert im 16 mbar-Vakuum über und kristallisiert 3 mal aus Eisessig um. Ausbeute 2.5 g weißes 3a vom Schmp. 134 - 135° für die Aktivitätsbestimmung. Lit.: Schmp. 132° (2,8), 132 - 133° (19), 133 - 133.5° (16), 138 - 138.5° (17).

Literaturverzeichnis

1. XIII. Mitteilung, Boberg, F. und Khalaf, H. - J. Labelled Compounds [Brüssel] 8: Nr. 3 (1972).
2. Vollmann, H. - Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, herausgegeben von Foerst, W., 3. Aufl., Bd. 5, S. 472, Verlag Urban und Schwarzenberg, München, Berlin 1954.
3. Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen (Erf. Vollmann, H.). - Dtsch. Pat. 946 055 vom 14.2.1952 [C.A. 53: 3179g (1959)].
4. Schwemberger, W.J. und Gordon, V.M. - Zhur. Obshch. Khim. 8: 1353 (1938).
5. Roedlg, A. - Chem. Ber. 80: 206 (1947).
6. Kung, F.E. - Fuel 43: 225 (1964).
7. Farbenfabriken Bayer AG, Krefeld-Uerdingen (Erf. Vollmann, H.). - Dtsch. Pat. 857 351 vom 23.5.1944 [C.A. 50: 4226a (1950)].

8. Farbenfabriken Bayer AG, Krefeld-Uerdingen (Erf. Vollmann, H.)-
Dtsch. Pat. 844 143 vom 30.7.1944 [C.A. 50: 4227e (1950)].
9. Kirchhoff, K. - Veröffentlichung folgt.
10. Farrar, G.L. und Storms, P.W. - J. chem. Eng. Data 13:
284 (1968).
11. Farbenfabriken Bayer AG, Krefeld-Uerdingen (Erf. Vollmann, H.)-
Dtsch. Pat. 870 997 vom 4.6.1944 [C.A. 50: 4227g (1956)].
12. Stroh, R. - Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie,
4. Aufl., Bd. 5/3, S. 668 - 672, Georg Thieme Verlag, Stutt-
gart 1962.
13. Mosby, W.L. - J. Amer. chem. Soc. 77: 758 (1955).
14. Ruoff, G. - Ber. dtsh. chem. Ges. 9: 1483 (1876).
15. Werner, J. - Kirk - Othmer, Encyclopedia of chemical Technology,
Bd. 3, S. 836, The Interscience Encyclopedia, Inc., New York
1949.
16. McBee, E.T., Dilling, W.L. und Braendlin, H.P. - J. org.
Chemistry 28: 2255 (1963).
17. Eaton, P., Carlson, E., Lombardo, P. und Yates, P. - J. org.
Chemistry 25: 1225 (1960).
18. Zincke, Th. und Meyer, K.H. - Liebigs Ann. Chem. 367: 1 (1909).
19. Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen (Erf. Vollmann, H.)-
Dtsch. Pat. 928 344 vom 14.2.1952 [C.A. 51: 12983b (1957)].
20. Ballester, M. und Riera, J. - An. Real Soc. espan. Fisica
Quim., Ser. B 56: 897 (1960).
21. Bernmolin, J. - Chem. Ber. 87: 640 (1954) .