

MARKIERTE VERBINDUNGEN XV⁽¹⁾
HEXACHLOR-CYCLOPENTADIEN-(¹⁴C) AUS HEXACHLORPROPEN-(1,3-¹⁴C)
UND CIS-1,2-DICHLORÄTHYLEN

Eckhard Zörkendörfer
aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen
Universität Clausthal
D-3392 Clausthal-Zellerfeld
Leibnizstr. 6 und Außenstelle D-3 Hannover
Am Kleinen Felde 30
Received on January 5, 1973

SUMMARY

Starting with Hexachloropropene-(1,3-¹⁴C) and cis-1,2-Dichloräthylene Hexachloro-cyclopentadiene-(1.2.3.4.5-¹⁴C) is synthesized.

ZUSAMMENFASSUNG

Ausgehend vom Hexachlorpropen-(1,3-¹⁴C) und cis-1,2-Dichloräthylen wird Hexachlor-cyclopentadien-(1.2.3.4.5-¹⁴C) synthetisiert.

INTRODUCTION

Fritz und Schäfer ⁽²⁾ schließen nach spektroskopischen und magnetischen Untersuchungen für das kristalline Addukt aus Hexachlor-cyclopentadien (6) und AlCl₃ den Komplex C₅Cl₅[⊕] AlCl₄[⊖] mit pentagonal-symmetrischem Kation aus und schlagen dafür eine partiell ionisch aufgebaute Verbindung mit konjugierten Doppelbindungen und Cl-Brücke vor.

Damit stehen Untersuchungen zum Halogenaustausch beim Hexachlor-cyclopentadien in Obereinstimmung: Bevorzugten Chloraustausch am C-5 finden Boberg und Khalaf ⁽³⁾ mit $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$, Boberg und Kresse ⁽⁴⁾ mit $\text{SbCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$. Bei längeren Reaktionszeiten wird auch Markierung des Chlors an den anderen Kohlenstoffatomen festgestellt. Dafür gibt es 2 Erklärungen: a) Austausch findet an allen C-Atomen statt. Die Austauschgeschwindigkeit ist am C-5 viel größer als an C-1 bis C-4. b) Es findet nur Austausch an der CCl_2 -Gruppe statt; die Verteilung des markierten Chlors auf die anderen C-Atome erfolgt unter Verschiebung der Doppelbindung. Dazu haben wir jetzt Untersuchungen mit ^{14}C -markierten Verbindungen durchgeführt.

Ohne besonderen Hinweis beziehen sich im folgenden Literaturangaben auf die nichtmarkierten Verbindungen. Markierte Verbindungen werden durch Ziffer + Buchstaben oder Sternchen gekennzeichnet.

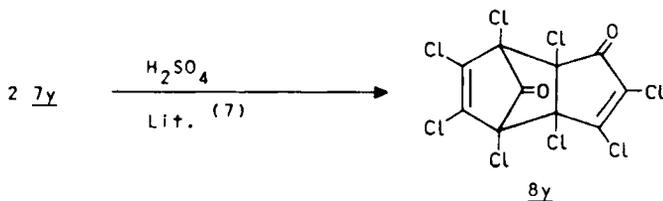
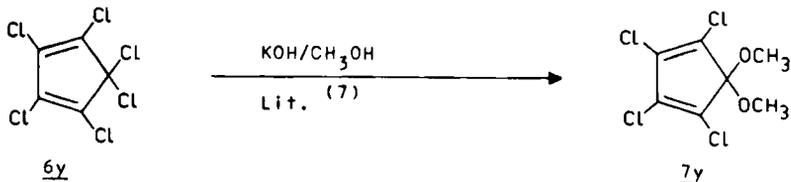
Die Reaktionen zum Hexachlor-cyclopentadien- (^{14}C) bringt Schema 1.

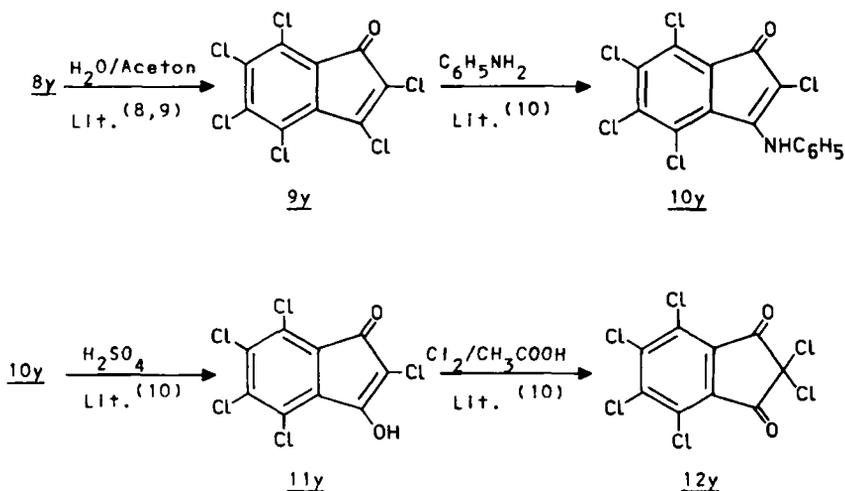
Unter der Voraussetzung, daß keine Isomerisierung eintritt, sollte aus Hexachlorpropen-(1.3- ^{14}C) (1x) Hexachlor-cyclopentadien-(1.4- ^{14}C) (6x) entstehen. Reaktionsschema 2 und Tabelle 1 zeigen, daß das nicht der Fall ist: Es liegt statistisch ^{14}C -markiertes Hexachlor-cyclopentadien vor. Danach tritt bei den Reaktionen zu 6y eine symmetrische Zwischenstufe auf.

Tabelle 1: Relative Molaktivitäten von Folgeprodukten unterschiedlich markierter Hexachlor-cyclopentadiene-(^{14}C) 6* und gefundene, auf 8y bezogene relative Molaktivität

Hexachlor-cyclopentadien-(^{14}C) (<u>6*</u>)	Relative Molaktivität [%]	
	Ber. <u>12*</u>	Gef. <u>12y</u>
<u>6</u> -(1.3- ^{14}C)	100	
<u>6</u> -(1.4- ^{14}C) = <u>6x</u>	100	
<u>6</u> -(2.5- ^{14}C)	75	
<u>6</u> -(1.2.3.4.5- ^{14}C) = <u>6y</u>	90	90.3

Die Aktivitäten werden mittels Flüssigkeitsszintillation bei Erfassung der Löscheffekte nach der Extrapolationsmethode von Kirchhoff ⁽¹¹⁾ bestimmt. 9y, 10y, 11y sind für die relativen Molaktivitäten nicht herangezogen worden, weil 9y und 10y stark löschen, 9y schwierig zu reinigen ist und das hygroskopische 11y bei der Einwaage Schwierigkeiten macht.





Reaktionsschema 2: Hexachlor-cyclopentadien-(1.2.3.4.5- ^{14}C) (6y) und Folgeprodukte, alle statistisch ^{14}C -markiert

Die Untersuchungen sind durch die Unterstützung des Bundesministeriums für Bildung und Wissenschaft ermöglicht worden.

Dafür bedanke ich mich auch an dieser Stelle.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. F. Boberg für die Diskussion und die Unterstützung dieser Arbeit.

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. Druckangaben zur Vakuumdestillation sind Anhaltswerte, auf Reinheit der Fraktionen wird gaschromatographisch geprüft.

Gaschromatographie. - F6-Gerät der Fa. Perkin-Elmer mit Wärmeleitfähigkeitszelle, 2 m Stahlsäule, 3 mm Ø, 20% Siliconöl DC 710 auf Chromosorb W-AW-DMCS, 60 - 80 mesh, Helium als Trägergas, Säulentemperatur 150 oder 160°, Einspritzblock 365°; Empfindlichkeit E₂.

Aktivitätsbestimmung. - Flüssigkeitsszintillationsspektrometer: Packard Tri-Carb 3375; Szintillatorsystem: 5.0 g PPO + 0.3 g Dimethyl-POPOP in 1000 ml Toluollösung. Mit 20 - 30 mg Substanz in 15 ml Szintillatorlösung werden für jeweils 3 Einwaagen zehnmal 10⁵ Impulse gemessen.

1) 1.1.2.3.3.4.5.5-Octachlorpentaen-(1)-(14C) (3y) (5,6)

Apparatur: Dreihals-Rundkolben mit Thermometer, Tropftrichter, Rückflußkühler mit Trockenrohr; es wird im Eisbad gekühlt. - Man läßt 7 g Hexachlorpropen-(1.3-14C) (1x) (12) mit 1.9 g AlCl₃ reagieren, löst in 15 ml Dichlormethan, gibt die Lösung zur 9° kalten, gerührten Lösung von 91 g 1x in 180 g Dichlormethan, tropft langsam 36 g cis-1.2-Dichloräthylen (2) zu, rührt noch 3 Stdn. bei 8° - 10°, bringt die Reaktionsmischung innerhalb 3 Stdn. zum Sieden und kocht 8 Stdn. unter Rückfluß. Man versetzt mit 25 ml H₂O, rührt kräftig durch, trennt die Phasen, filtriert die Unterphase über Na₂SO₄, destilliert das Lösungsmittel ab und fraktioniert im Ölpumpenvakuum über eine 25 cm-Vigreux-Kolonne. Neben 42 g farblosem 1x vom Sdp.₁ 40° und 10 g gelblichem Destillat mit 6y + 1x vom Sdp.₁ 50 - 55° fallen 40 g farbloses 3y vom Sdp.₁ 70° an; Sdp.₂ 113 - 113.5° (6). Zurückgewonnenes 1x wird wieder eingesetzt.

2) Hexachlor-cyclopentadien-(¹⁴C) (6y) (5)

Apparatur: Rundkolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr, Magnetrührer. - Die Mischung aus 51 g 3y nach 1), 1.1 g AlCl₃ und 33 ml Dichlormethan wird 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht und dann noch 17 Stdn. weiter gerührt. Man gibt 20 ml H₂O zu und rührt durch, bis die violette Färbung verschwunden ist, trennt die Phasen, filtriert die Unterphase über Na₂SO₄, destilliert das Lösungsmittel ab und fraktioniert im Öl-pumpenvakuum über die 25 cm-Vigreux-Kolonne. 29 g gelbliches 6y vom Sdp.₁ 55⁰; Sdp._{0.06} 45 - 45.5⁰ (5). GC: Peak für 6y (> 98%), 1 weiterer Peak.

3) 1.2.3.4-Tetrachlor-5.5-dimethoxy-cyclopentadien-(1.3)-(¹⁴C) (7y) (7)

28.3 g 6y nach 2) werden mit 72.1 g inaktivem 6 verdünnt und in 315 ml Methanol gelöst. Dazu tropft man unter Rühren innerhalb von 2 Stdn. 54 g KOH in 235 ml Methanol, wobei die Temperatur zwischen 50 und 60⁰ gehalten wird, läßt erkalten, rührt weitere 15 Stdn., gießt von ausgeschiedenem KCl ab und wäscht den Niederschlag mit 50 ml Methanol. Man vereinigt die organischen Phasen, gibt 1000 ml H₂O zu, extrahiert portionsweise mit insgesamt 1000 ml Diäthyläther, wäscht den Extrakt zweimal mit je 100 ml H₂O, trocknet über Na₂SO₄, zieht das Lösungsmittel ab und fraktioniert im Ölpumpenvakuum über eine 25 cm-Vigreux-Kolonne. 54 g gelbliches 7y vom Sdp.₄ 75⁰, davon 44 g GC-reines 7y (1 Peak); Sdp.₁₁ 108 - 110⁰ (7).

4) 2.3.3a.4.5.6.7.7a-Octachlor-3a.4.7.7a-tetrahydro-4.7-methano-inden-dion-(1.8)-(¹⁴C) (8y) (7)

54 g 7y werden in 2 Stdn. bei 0° zu 300 ml gerührter konz. H₂SO₄ getropft. Man rührt noch 1 Stde., gießt dann auf 850 g Eis, saugt ab, wäscht mit H₂O, preßt 20 Stdn. zwischen Tonplatten ab, trocknet 2 Tage im Vakuumexsikkator über festem NaOH und erhält 38 g rohes 8y. Zur Aktivitätsbestimmung werden 5 g 2x aus 80 ml Ligroin umkristallisiert und im Vakuumexsikkator getrocknet; 4 g weiße Prismen vom Schmp. 157 - 158° (unter Gasentwicklung und Gelbfärbung); Schmp. 157 - 163° (7), Schmp. 164° (8); Molaktivität 7.01×10^7 Zerf. $\times \text{Min.}^{-1} \times \text{Mol}^{-1}$.

5) 2.3.4.5.6.7-Hexachlor-indenon-(¹⁴C) (9y) (9)

Man löst 5 g rohes 8y nach 4) in 15 ml Aceton, gießt vom Ungelösten ab, tropft unter Rühren 8 ml H₂O zu und erwärmt langsam, bis ein gelber Niederschlag ausfällt, der abgesaugt, mit wenig wäbr. Aceton gewaschen, getrocknet und direkt nach 6) mit Anilin umgesetzt wird; Schmp. 149 - 150° (aus Äthanol); Schmp. 148 - 149° (10), 149° (7,14), 149 - 150° (9). Aus der Mutterlauge erhält man durch Fällen mit Wasser weiteres 9y.

6) 2.4.5.6.7-Pentachlor-3-anilino-indenon-(¹⁴C) (10y) (10)

Zur gerührten Lösung von 1 g 9y in 100 ml siedendem Äthanol tropft man 3 g Anilin in 25 ml Äthanol, kocht 4 Stdn. unter Rückfluß, saugt nach dem Erkalten ab, wäscht mit kaltem Äthanol und trocknet im Vakuum; 1 g feine rote Nadeln vom Schmp. 257°; Schmp. 236 - 237° (10).

7) 2.4.5.6.7-Pentachlor-3-hydroxy-indenon-(¹⁴C) (11y) (10)

7 g 10y nach 6) werden in 175 ml konz. H₂SO₄ kurz auf 110 - 120° erhitzt. Man rührt die Lösung 12 Stdn. bei 80 - 90°, weitere 15 Stdn. bei Raumtemperatur und rührt in 700 g Eis/Wasser ein. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit H₂O gewaschen und zwischen Tonplatten abgepreßt. 10 g feuchtes, orange-farbenes 11y wird nach 8) direkt umgesetzt.

8) 2.2.4.5.6.7-Hexachlor-indandion-(1.3)-(¹⁴C) (12y) (10)

Apparatur: Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler mit Gasableitungsrohr, Magnetrührer. - In die Suspension von 10 g 11y nach 7) in 400 ml Eisessig wird 3 Stdn. Cl₂ eingeleitet. Die Orangefärbung verschwindet. Man läßt über Nacht im verschlossenen Kolben stehen, destilliert 100 ml Lösungsmittel ab, versetzt mit 1200 ml H₂O, läßt 24 Stdn. stehen, saugt den Niederschlag ab, nimmt in Aceton auf, dampft den Extrakt zur Trockne und erhält 4.5 g bräunliche Nadeln. Kristallisation aus Cyclohexan liefert 1.6 g 12y in gelben Nadeln vom Schmp. 159 - 161°; Schmp. 155 - 156° (9,10), Schmp. 158.5 - 159° (13), Schmp. 160 - 161° (14). Zur Aktivitätsbestimmung wird noch einmal aus Cyclohexan umkristallisiert, mit kaltem Äther gewaschen und an der Luft getrocknet; hellgelbe Nadeln vom Schmp. 161 - 162°, Molaktivität 6.33×10^7 Zerf. $\times \text{Min.}^{-1} \times \text{Mol}^{-1}$.

Literaturverzeichnis

- (1) XIV. Mitteilung: Zörkendörfer, E. und Boberg, F. -
J. Labelled Compounds [Brüssel] , im Druck.

- (2) Fritz, H.P. und Schäfer, L. - J. organometal. Chem. 1:
318 (1964).
- (3) Boberg, F. und Khalaf, H. - J. Labelled Compounds
[Brüssel] , im Druck.
- (4) Boberg, F. und Kresse, J. - Privatmitteilung.
- (5) Prins, H.J. - Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65: 455 (1946).
- (6) Prins, H.J. - Recueil Trav. chim. Pays-Bas 56: 779 (1937).
- (7) Newcomer, J.S. und McBee, E.T. - J. Amer. chem. Soc. 71:
946 (1949).
- (8) Zincke, Th. und Meyer, K.H. - Liebigs Ann. Chem. 367:
1 (1909).
- (9) Eaton, P., Carlson, E., Lombardo, P. und Yates, P. -
J. org. Chemistry 25: 1225 (1960).
- (10) Zincke, Th. und Günther, H. - Liebigs Ann. Chem. 272:
243 (1892).
- (11) Kirchhoff, K. - Privatmitteilung.
- (12) Khalaf, H. - Dissertation TU Hannover 1969.

(13) Roedig, A. - Chem. Ber. 80: 206 (1947).

(14) Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen (Erf. Vollmann, H.) - Dtsch. Pat. 927 149 vom 27.9.1952, [C.A. 50: 4227e (1956)].