

SYNTHESE ^{14}C -MARKIERTER UMWELTCHEMIKALIEN

K. Sandrock, A. Attar, D. Bieniek, W. Klein und F. Korte
Institut für ökologische Chemie der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH, München, D-5205 St. Augustin 1
und Institut für Chemie der Technischen Universität München,
D-805 Freising-Weihenstephan.

Received January 30, 1977

Revised February 7, 1977

SUMMARY

Upon the reaction of benzene- ^{14}C via nitrobenzene- ^{14}C and aniline- ^{14}C , some ^{14}C -labelled environmental contaminants were synthesized. By chlorination of aniline- ^{14}C and acetanilide- ^{14}C we prepared chloroanilines- ^{14}C . Gomberg-Bachmann or Cadogan reaction of diazotated chloroanilines- ^{14}C with different chlorobenzenes gave di-, tri- and pentachlorobiphenyls- ^{14}C . By boiling anilinediazonium sulfate- ^{14}C we prepared phenol- ^{14}C , which was chlorinated to give 2, 4, 6-trichlorophenol- ^{14}C . Hexachlorobenzene- ^{14}C and pentachloronitrobenzene- ^{14}C were prepared by chlorination of nitrobenzene- ^{14}C . Chloralkylene 9- ^{14}C was synthesized by Friedel-Crafts alkylation of 2, 4'-dichlorobiphenyl- ^{14}C with 2-chloropropane.

KURZFASSUNG

Ausgehend von Benzol- ^{14}C über Nitrobenzol- ^{14}C und Anilin- ^{14}C konnten mehrere markierte Umweltchemikalien dargestellt werden. Durch Chlorierung von Anilin- ^{14}C bzw. dessen Acetylderivat wurden Chloraniline- ^{14}C erhalten. Gomberg-Bachmann bzw. Cadogan Reaktion diazotierter Chloraniline mit verschiedenen Chlorbenzolen führte zu Di-, Tri- und Pentachlorbiphenylen- ^{14}C . Verkochung des Diazoniumsalzes von Anilin- ^{14}C ergab Phenol- ^{14}C , das zu 2, 4, 6-Trichlorphenol- ^{14}C umgesetzt wurde. Hexachlorbenzol- ^{14}C und Pentachlornitrobenzol- ^{14}C wurden durch Chlorierung von Nitrobenzol- ^{14}C dargestellt. Chloralkylen 9- ^{14}C wurde durch Friedel-Crafts Alkylierung von 2, 4'-Dichlorbiphenyl- ^{14}C mit 2-Chlorpropan erhalten.

Key Words: Pentachloronitrobenzene, Hexachlorobenzene, Pentachloro-

Ein Teil der Arbeit wurde unter Mitwirkung von E. Lehmann, Bonn, durchgeführt.

phenol, 2, 4, 6, 2', 4'-Pentachlorobiphenyl, 2, 4, 6-Trichlorophenol, 2, 4, 6-Trichloroaniline, Synthesis, Carbon-14.

EINLEITUNG

Durch Nitrierung von Benzol- ^{14}C (1) zu Nitrobenzol- ^{14}C (2)⁽¹⁾ und anschließende Reduktion mit Zinn in salzsaurer Lösung erhält man Anilin- ^{14}C (3)⁽¹⁾, die Ausgangssubstanz zur Darstellung chlorierter Aniline, Phenole und Biphenyle. Das durch Diazotieren und Verkochen aus Anilin erhaltene Phenol- ^{14}C (4) wurde analog LIKHOŠHERSTOV (N, N'-Dichlorharnstoff) mit N-Chlorsuccinimid zum 2, 4, 6-Trichlorophenol- ^{14}C (5) chloriert⁽²⁾, während die direkte Chlorierung von Anilin- ^{14}C zu 2, 4, 6-Trichloranilin- ^{14}C (6) führt. Die Verkochung des Diazoniumsalzes von 2, 4, 6-Trichloranilin zu 2, 4, 6-Trichlorophenol ergab Ausbeuten von max. 5%. Durch Acetylierung von Anilin- ^{14}C zu Acetanilid- ^{14}C (7) und Chlorierung mit N-Chlorsuccinimid in Eisessig in äquimolaren Mengen gelangt man zu o- und p-Chloracetanilid- ^{14}C (8 9)⁽¹⁾, woraus nach CADOGAN mit p-Dichlorbenzol 2, 5, 4'-Trichlorbiphenyl- ^{14}C (10)^(3, 4), nach GOMBERG-BACHMANN mit Chlorbenzol 2, 2'- und 2, 4'-Dichlorbiphenyl- ^{14}C (11 12)⁽¹⁾ synthetisiert wurden. Durch Alkylierung des letzteren nach FRIEDEL-CRAFTS mit 2-Chlorpropan erhält man Chloralkylen 9- ^{14}C (13)⁽⁵⁾ ein Gemisch verschieden substituierter und verschieden hoch alkylierter Biphenyle. Weitere Chlorierung von Acetanilid- ^{14}C (7) mit N-Chlorsuccinimid im Überschuß in Eisessig führt zu 2, 4-Dichloracetanilid (14)⁽¹⁾, aus dem nach CADOGAN (3, 4) mit 1, 3, 5-Trichlorbenzol 2, 4, 6, 2', 4'-Pentachlorbiphenyl- ^{14}C (15) synthetisiert wurde. Behandelt man Nitrobenzol- ^{14}C (2) nach Vollmann⁽⁶⁾ mit gasförmigem Chlor in Chlorsulfonsäure in Gegenwart von Jod, erhält man Pentachlornitrobenzol- ^{14}C (16) und Hexachlorbenzol- ^{14}C (17); aus dem letzteren wurde durch alkalische Hydrolyse in Methanol/Wasser Pentachlorphenol- ^{14}C (18) dargestellt⁽⁷⁾. Die synthetisierten ^{14}C -Substanzen werden in Experimenten zur Aufstellung der Bilanz des Verhaltens dieser Chemikalien in der Umwelt (Boden, Pflanzen, Gewässer, Abfalltechnologie, Warmblütler) eingesetzt.

Beschreibung der Versuche

Allgemeines: Als radioaktives Ausgangsmaterial wurde ^{14}C -Benzol der Firma Hoechst (130 mCi, ca. 40 mCi/mMol) verwendet. Die Identität der dargestellten Substanzen wurde nachgewiesen durch DC-, GC und

GC-MS-Vergleich mit authentischen Substanzen.

Gaschromatographie: Fractovap 2101, Elektrometer Mod. 160 und Flammenionisationsdetektor (Fa. Carlo Erba, Milano), 2m Glassäule, 6 mm ϕ , 5% OV 101 auf Gas Chrom Q 100/120 mesh, N₂ als Trägergas, Säulentemperaturen 80 - 250°C, Einspritzblock 300°C.

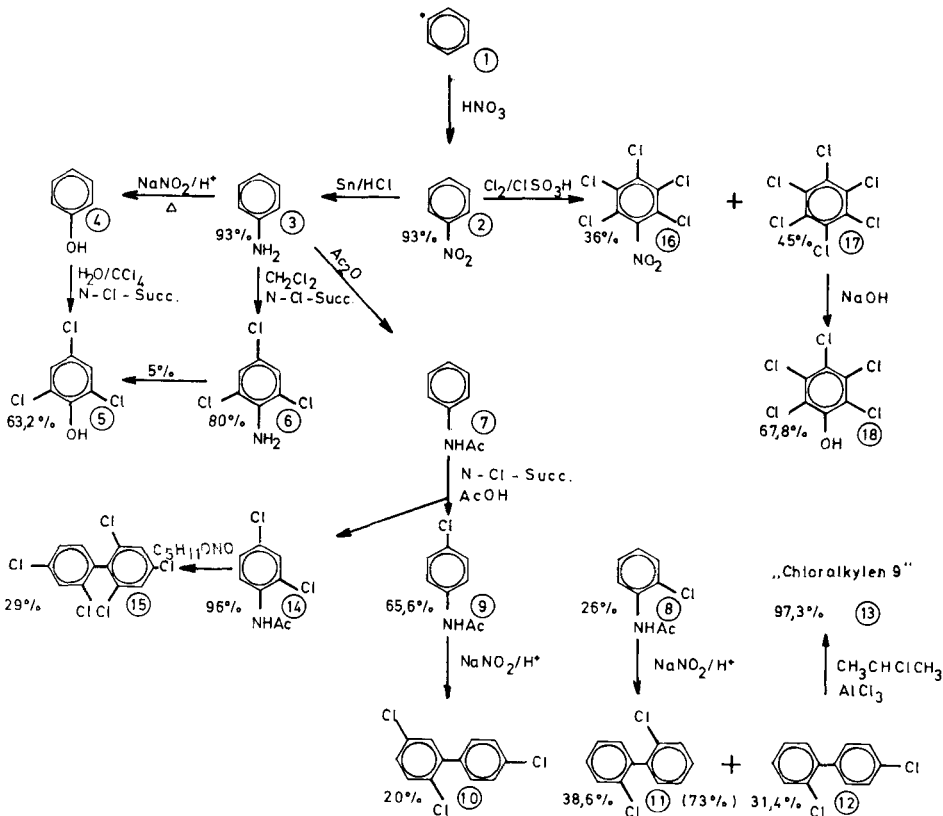
Massenspektrometrie (GC-MS): LKB 9000 A (Fa. LKB Produkter, Schweden), 2,6 m Glassäule, 4 mm ϕ , He als Trägergas, sonstige Bedingungen wie GC.

Radioaktivitätsmessung: Liquid-Szintillationszählung (Packard-Tri-Carb 3950) Szintillator Permablend in Dioxan-Methanol.

Radiodünnschichtchromatographie: Scanner 2427 (Fa. Berthold Friesseke).

Die Synthese der Ausgangsmaterialien Nitrobenzol-¹⁴C, Anilin-¹⁴C und Acetanilid-¹⁴C wurde bereits in einer früheren Arbeit beschrieben.⁽¹⁾

In der folgenden Abbildung sind die einzelnen Reaktionsstufen schematisch dargestellt.



1. Quintozen- ^{14}C und Hexachlorbenzol - ^{14}C (16 und 17), (6), (8)

Zu 615 mg (20 mCi) Nitrobenzol- ^{14}C werden 3 ml Chlorsulfonsäure und 0,4 g Jod gegeben. Zuerst unter Eiskühlung, anschließend nach vorsichtigem Erwärmen auf 65°C wird ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet. Nach 3, 4 und 5 Stunden Chlorierungszeit werden dem Reaktionsgemisch kleine Proben entnommen und gaschromatographisch auf den Chlorierungsgrad untersucht. Nach etwa 5 Stunden ist Nitrobenzol- ^{14}C vollständig zu Quintozen- ^{14}C und Hexachlorbenzol- ^{14}C chloriert, wobei jedoch der Anteil an Hexachlorbenzol- ^{14}C weit höher liegt als in der Literatur angegeben.

Nach dem Erkalten werden dem Reaktionsgemisch unter starker Kühlung 100 g Eiswasser zugefügt und mit Natronlauge neutralisiert. Die Extraktion erfolgt mit 3 mal je 50 ml Dichlormethan, das mit 2 mal je 50 ml Wasser gewaschen wird. Die beiden Komponenten können durch Säulenchromatographie (Silicagel Woelm 0,2 - 0,063 mm, Füllmenge 250 g) mit n-Pentan als Elutionsmittel rein erhalten werden. GC: 5% OV 101, Temp. 200°C , relat. Ret. Zeit: HCB : 1, Quintozen : 1, 77.

Gesamtausbeute 16,2 mCi = 82% d. Th.

Quintozen- ^{14}C 7,2 mCi Reinheit mind. 99,9%

Hexachlorbenzol- ^{14}C 4,0 mCi Reinheit mind. 99,9%

Hexachlorbenzol- ^{14}C 5,0 mCi Reinheit mind. 99,7%

2. Pentachlorphenol- ^{14}C (18) (7)

76 mg (1,36 mCi) Hexachlorbenzol- ^{14}C werden in 50 ml Methanol/Wasser 2:1 mit 3,0 g Natriumhydroxid 72 Std. refluxiert. Nach dem Abkühlen wird mit 50 ml Wasser verdünnt, mit 15 ml Salzsäure (25%) angesäuert und dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Das Rohprodukt wird auf DC-Fertigplatten (Kieselgel 60; F₂₅₄ Merck), Schichtdicke 0,5 mm mit n-Hexan/Benzol/Methanol 80/12/8 chromatographiert. GC: 5% Q F₁, Temp. 180°C .

Ausbeute: 0,922 mCi Pentachlorphenol- ^{14}C = 67,8% d. Th.

Reinheit: mind. 99,9%

3. 2,4,6-Trichloranilin- ^{14}C (6)

128 mg (6,9 mCi) Anilin- ^{14}C werden mit 1,0 g N-Chlorsuccinimid in 10 ml Dichlormethan mind. 24 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Dem Reaktionsgemisch werden 100 ml Dichlormethan zugefügt, die hellbraune Lösung mit 3 mal 50 ml 1 n NaOH-Lösung und mit 3 mal 100 ml Wasser

gewaschen. GC: 5% OV 101, Temp. 200°C.

Ausbeute: 6,2 mCi = 90% d. Th.

Reinheit: 98-99% (niedrig chlorierte Aniline als Verunreinigung ausgeschlossen)

4. 2,4,6-Trichlorphenol-¹⁴C (5)⁽²⁾

126,5 mg (6,8 mCi) Anilin-¹⁴C werden in einem mit Hahn verschließbaren Bombenrohr mit 6,8 ml 1,5 n Schwefelsäure versetzt und auf -2°C gekühlt. Unter Rühren wird mit 2,04 ml 1 n Natriumnitrit-Lösung und 100 µl Portionen diazotiert. Nach Entfernung des überschüssigen Nitrits mit Harnstoff wird das Reaktionsgefäß verschlossen und ca. 45 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Zur Chlorierung werden anschließend 5 ml Wasser, 3 ml CCl₄, 3,4 ml HCl (32%) und 600 mg N-Chlorsuccinimid zugegeben. Nach heftigem Rühren im geschlossenen Reaktionsgefäß wird die wässrige Phase mit KCl gesättigt und portionsweise mit 25 ml CH₂Cl₂ extrahiert.

Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt über eine Säule (360 g Kiesegel) mit n-Pentan/Dichlormethan 80/20. GC: 5% OV 101, Temp. 140°C

Ausbeute: 5,5 mCi 2,4,6-Trichlorphenol-¹⁴C = 81% d. Th.

Reinheit: 4,3 mCi " (mind. 99%)

1,2 mCi " (mind. 95%)

5. 2,4-Dichloracetanilid-¹⁴C (14)⁽¹⁾

2,02 g (74,0 mCi) Acetanilid-¹⁴C werden mit 6,6 g N-Chlorsuccinimid in 17 ml Essigsäure (100%) langsam erst auf 60°C, dann 45 Minuten lang auf 80°C erwärmt. Nach dem Abkühlen werden 100 ml Eiswasser zugesetzt, mit NaOH-Lösung neutralisiert und mit 3 mal 100 ml CH₂Cl₂ extrahiert und der Extrakt 2 mal mit 100 ml Wasser gewaschen. GC: 5% QF-1, Temp. 200°C.

Ausbeute: 71,0 mCi 2,4-Dichloracetanilid-¹⁴C = 96% d. Th.

Reinheit: mind. 99,9%

6. 2,4,6,2',4' - Pentachlorbiphenyl-¹⁴C (15)^(3,4)

Zu einer Schmelze von 1,32 g (30 mCi) 2,4-Dichloracetanilid-¹⁴C und 15 g 1,3,5-Trichlorbenzol werden bei 90°C 3 ml Isoamylnitrit langsam zugetropft, anschließend kurz auf 120°C erwärmt. Nach dem

Abkühlen wird 1,5 Std. auf 0,35 - 0,25 Torr evakuiert. Die chromatographische Reinigung des in Pentan aufgeschlammten Rückstandes erfolgt über eine Kieselgelsäule (Woelm, 0,063 - 0,2 mm, Füllmenge 2,1 kg) mit n-Pentan. GC: 5% OV 101, Temp. 230°C.

Ausbeute: 8,65 mCi 2,4,6,2',4' - Pentachlorbiphenyl-¹⁴C = 29% d. Th.

Reinheit: 5,85 mCi " (mind. 99,9%)

2,80 mCi " (mind. 99,5%)

7. o- und p-Chloracetanilid-¹⁴C (8 und 9) (1)

Analog der 2,4-Dichloracetanilid-¹⁴C Synthesen können auch o- und p-Chloracetanilid-¹⁴C dargestellt werden. Bei einem Molverhältnis Acetanilid-¹⁴C zu N-Chlorsuccinimid von 0,98 : 1 erhielten wir 66% p-Chloracetanilid und 26% o-Chloracetanilid. GC: 5% QF-1, Temp. 200°C, relat. Ret. Zeit o-Chloracetanilid : 1, p-Chloracetanilid: 2,27.

8. 2,5,4'-Trichlorbiphenyl-¹⁴C (10) (3,4)

Zu 600 mg (24 mCi) p-Chloranilin-¹⁴C, das durch Hydrolyse in methanolischer NaOH aus(9) erhalten wurde und 11 g p-Dichlorbenzol werden bei 90°C 2,15 ml Isoamylnitrit zugetropft, anschließend auf 120°C erwärmt. Zur Entfernung des Wassers und des Isoamylnitrits wird die Apparatur 30 Minuten bei 0,4 - 0,25 Torr evakuiert. Der Rückstand wird in 15 ml n-Pentan auf eine Kieselgelsäule (Merck, 0,2 - 0,05 mm, Füllmenge 1800 g) aufgetragen. Mit n-Pentan als Laufmittel ist 2,5,4'-Trichlorbiphenyl-¹⁴C rein zu erhalten. GC: 5% OV 101, Temp. 200°C.

Ausbeute: 4,66 mCi 2,5,4'-Trichlorbiphenyl-¹⁴C = 20% d. Th.

Reinheit: 2,36 mCi " (mind. 99%)

2,30 mCi " (98 - 99%)

9. 2,2' - und 2,4' - Dichlorbiphenyl-¹⁴C (11 und 12) (1)

430 mg (24,5 mCi) 2-Chloranilin-Hydrochlorid (Farbwerke Hoechst, spez. Aktivität 9,3 mCi/mMol) werden in 0,86 ml HCl (37%) bei -2°C mit 486 mg NaNO₂ in 0,86 ml Wasser diazotiert. Nach Zugabe von 14 ml Chlorbenzol, 960 mg Natriumacetat und 2,5 ml Wasser wird unter Rühren stufenweise (32 Std.) auf 5°C, danach auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird 6 mal mit 15 ml Äther extrahiert, danach Äther und überschüssiges Chlorbenzol im Vakuum entfernt. Die

beiden Biphenyle konnten durch Säulenchromatographie an Kieselgelsäule (Merck 0,2-0,05 mm, Füllmenge 340 g) mit n-Pentan getrennt werden. Gegenüber der von uns bereits beschriebenen Synthese ist eine erhebliche Ausbeuteverbesserung um etwa 28% erreicht. GC: 5% OV 101, Temp. 200°C.

Gesamtausbeute: 17,8 mCi Biphenyl- ^{14}C = 73% d. Th.

Reinheit: 7,8 mCi 2,4' - Dichlorbiphenyl- ^{14}C (mind. 99,9%)

1,9 mCi 2,2' - und 2,4' - Gemisch

8,2 mCi 2,2' - Dichlorbiphenyl - ^{14}C (mind. 99,9%)

10. Chloralkylen 9- ^{14}C (13)(5)

326 mg (7,3 mCi) 2,4' - Dichlorbiphenyl (5 mCi/mMol) werden in 7,5 ml n-Hexan abs. mit 600 mg Aluminiumchlorid gerührt. Bei 30-31°C werden 120 μl 2-Chlorpropan zugegeben und 1 Std. weitergerührt. Die Isopropylierungsrate wird gaschromatographisch durch Vergleich mit einer Probe des technischen Produkts (Chloralkylen-9, Fa. Prodelec, Courbevoie, Frankreich) überwacht. Die Reaktionsmischung wird mit 8 ml n-Hexan verdünnt und mit 15 ml Eiswasser hydrolysiert. Der n-Hexan-Extrakt enthält eine Mischung von 2,4' - Dichlorbiphenyl- ^{14}C (60%) und Mono- bis Triisopropylderivaten- ^{14}C (40%). GC: 5% OV 101, Temp. 200°C.

Ausbeute: 7,1 mCi Chloralkylen 9- ^{14}C = 97% d. Th.

LITERATURVERZEICHNIS

1. Attar, A., Ismail, R., Bieniek, D. und Korte, F. - Chemosphere 6, 261-6 (1973)
2. Likhoshevstov, M.V. - J. Russ. Phys. - Chem. Soc. 61, 1019-23; 1025-8 (1929) in C. A. 24, 836 (1930)
3. Cadogan, J.I.G. - J. Chem. Soc. 4257 (1962)
4. Sundström, G., Wachtmeister, C.A. - Acta Chem. Scand. 26 (9), 3816-8 (1972)
5. Priv. - Mitt. Fa. Prodelec, Courbevoie, Frankreich
6. Priv. - Mitt. H. Vollmann, Leverkusen
in Houben-Weyl 5/3, 705

7. Smith, F.B., Livak, J.E. - U.S. Pat. 2.107.650
in C. A. 32, 2548 (1938)
8. Während der Korrektur der Veröffentlichung wurde eine ähnliche
Synthese in dieser Zeitschrift publiziert: R.E. Kadunce und G.L.
Lamoureux - Vol. XII, No. 3 459 (1976)