

BEITRÄGE ZUR ÖKOLOGISCHEN CHEMIE XXIX ¹⁾

Reduktive Dehalogenierung von chlorierten cyclischen Kohlenwasserstoffen

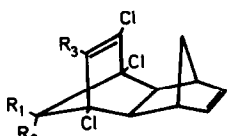
D. Bieniek, P.N. Moza, W. Klein und F. Korte

Institut für ökologische Chemie, Schloß Birlinghoven

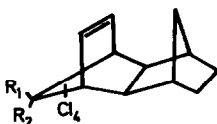
(Received in Germany 21 August 1970; received in UK for publication 9 September 1970)

Die von uns untersuchten chlorierten Cyclodiene Aldrin (I), Isodrin (III), Dieldrin (IV), Endrin (V), Dihydroheptachlor (VI), Heptachlor (VII) und Lindan (IX) sind gegenüber Substitutionsreaktionen und, mit der Ausnahme von Lindan, bei Eliminierungsreaktionen im chlorierten Teil der Moleküle ungewöhnlich träge. Natrium- bzw. Kaliumborhydrid und Lithiumaluminiumhydrid gehen bei normaler oder erhöhter Temperatur mit diesen Verbindungen keine Reaktion ein.

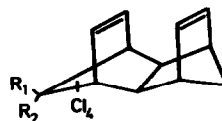
Wird die Reduktion in Anwesenheit von Co^{2+} Ionen durchgeführt, so findet eine selektive Dechlorierung zu den in der Abbildung aufgeführten Verbindungen statt.



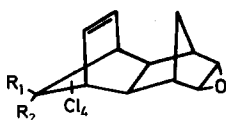
I $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{Cl}$
 Ia $\text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{Cl}$
 Ib $\text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{Cl}$
 Ic $\text{R}_3 = \text{H}, \text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Cl}$



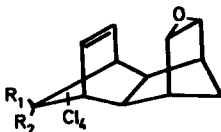
II $\text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{Cl}$
 IIa $\text{R}_1 = \text{Cl}, \text{R}_2 = \text{H}$



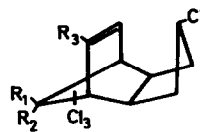
III $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Cl}$
 IIIa $\text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{Cl}$
 IIIb $\text{R}_1 = \text{Cl}, \text{R}_2 = \text{H}$



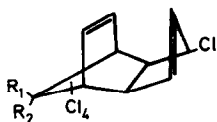
IV $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Cl}$
 IVa $\text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{Cl}$
 IVb $\text{R}_1 = \text{Cl}, \text{R}_2 = \text{H}$



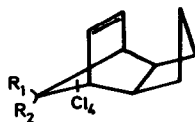
V $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Cl}$
 Va $\text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{Cl}$
 Vb $\text{R}_1 = \text{Cl}, \text{R}_2 = \text{H}$



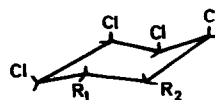
VI $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{Cl}$
 VIa $\text{R}_1 = \text{Cl}, \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$



VII $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Cl}$



VIII $\text{R}_1 = \text{Cl}, \text{R}_2 = \text{H}$



IX $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Cl}$
 IXa $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$

Das aus Kobalt-(II)-salzen und einem Überschuß NaBH_4 entstandene Kobaltborid wirkt hier als heterogener Katalysator ²⁾. Als Lösungsmittel kann CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, DMF und Diglyme verwendet werden, wobei Diglyme als das geeignetste Lösungsmittel angesehen werden kann. Die Reaktionen werden jeweils bei Zimmertemperatur durchgeführt.

Im Falle des Aldrins wurden außer den oben erwähnten Katalysatoren auch Raney-Nickel, NiCl_2 und PdCl_2 verwendet. Es entstehen dieselben Verbindungen, allerdings ändert sich hierbei das Isomerenverhältnis der exo/endo monodechlorierten Verbindungen zugunsten des exo-Isomeren.

Alle Verbindungen mit Ausnahme des Lindans (IX) geben ein Isomerengemisch, aus dem nur die angegebenen Produkte rein isoliert wurden. Eine reduktive Epoxidspaltung bei den Verbindungen IVa, IVb, Va und Vb wurde nicht beobachtet. Die nicht chlorierte Doppelbindung wurde in allen Fällen hydriert.

Nimmt man anstelle der oben erwähnten Katalysatoren das Cyanocobalamin (Vitamin B_{12}), so findet ebenfalls eine Monodechlorierung an der Dichlormethylenbrücke statt, die in quantitativer Ausbeute verläuft. Auf diesem Wege wurden die Verbindungen Ia, Ib, IIIa, IVa, IVb und Va, Vb hergestellt. Die Doppelbindung bzw. der Epoxidring reagieren unter diesen Bedingungen nicht.

Aldrin (I) reagiert mit NaBH_4 in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) zu den Isomeren Ia und Ib. Daneben entsteht die Verbindung Ic, die bisher nur durch Photolyse des Aldrins (I) ³⁾ gewonnen werden konnte.

Die Reduktion des Dihydroheptachlors (VI) ergibt das Produkt VIa, bei dem sowohl das anti-Cl-Atom der Dichlormethylenbrücke als auch ein Cl-Atom der Dichlorvinylgruppe entfernt ist.

Lindan (IX), das in verschiedenen Lösungsmitteln mit NaBH_4 keine Reaktion eingeht, gibt bei Reaktionstemperaturen zwischen 0 und 20° C in Anwesenheit des Katalysators das Tetrachlorcyclohexan (IXa) - ein bis dahin nicht bekanntes Isomeres, das die Konfiguration 1e, 2a, 3a, 4a(Cl) hat. In der Tabelle sind einige spektroskopische Daten der Verbindung aufgeführt.

TABELLE

	Fp. ^x	NMR (CDCl ₃) ppm ^{xx}	MS Mol-peak ^{xxx}
Ia	92 - 5°C	R ₁ =H, 4, 13 (s)	328
II	106 - 8°C	R ₁ =H, 3, 92 (s)	330
IIIa	133 - 5°C	R ₁ =H, 4, 06 (s)	328
IVa	192 - 5°C	R ₁ =H, 4, 32 (s)	344
Va	160 - 2°C	R ₁ =H, 4, 15 (s)	344
VIa	145 - 7°C	R ₂ =H, 4, 38 R ₃ =H, 6, 0 (s)	304
VIII	79 - 81°C	R ₂ =H, 4, 35 (s)	304
IXa	141 - 3°C	4H - 4, 3 (m) J=1, 5Hz	220

Kürzlich berichteten C. H. M. Adams et al. ⁴⁾ über die stereospezifische Dechlorierung von Aldrin und verwandten Verbindungen mit NaOCH₃ in CH₃OH/DMSO. Die nach dieser Methode synthetisierten Verbindungen Ib, IIa, IIIb, IVb, Vb sind analytisch und spektroskopisch identisch mit den auf unserem Wege hergestellten Verbindungen.

In einem unserer typischen Experimente werden 0,05 Mol der chlorierten Verbindung, 0,1 Mol Co(NO₃)₂·6H₂O gelöst in 40 ml Diäthylenglycoldimethyläther (Diglyme) unter Rühren bei 20°C mit 0,5 Mol NaBH₄ versetzt. Nach etwa 10 Stunden ist die Reaktion beendet. Die Reinigung der Verbindung erfolgt säulenchromatographisch auf SiO₂. Die Struktur wurde ermittelt durch IR, NMR und MS. Eine ausführliche Diskussion dieser analytischen und spektroskopischen Einzelheiten wird demnächst an anderer Stelle gegeben.

^x Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

^{xx} Aufgenommen mit einem Varian A60 Gerät, 60 MHz und TMS = O als innerem Standard.

^{xxx} Massenspektren wurden mit einer GLC-MS-LKB 9000 Einheit angefertigt.

LITERATUR

- 1) H. G. Nagl, W. Klein und F. Korte
XXVIII Mittlg. über das Reaktionsverhalten von Dieldrin
in Lösung und in der Gasphase
(eingereicht bei Tetrahedron)
- 2) H. I. Schlesinger, H. C. Brown, A. E. Finholt, J. R. Gilbreath,
H. R. Hoekstra und E. K. Hyde
J. Amer. Chem. Soc., 75, 215 (1953)
- 3) J. D. Rosen
Chem. Comm., 189 (1967)
- 4) C. H. M. Adams und K. Mackenzie
J. Chem. Soc., 480 (1969)