

## CHLOR-C<sub>3</sub>-VERBINDUNGEN UND DICHLORCARBEN

Hosni Khalaf

Institut für Erdölchemie, 3 Hannover, Am Kleinen Felde 30

(Received in Germany 10 September 1971; received in UK for publication 6 October 1971)

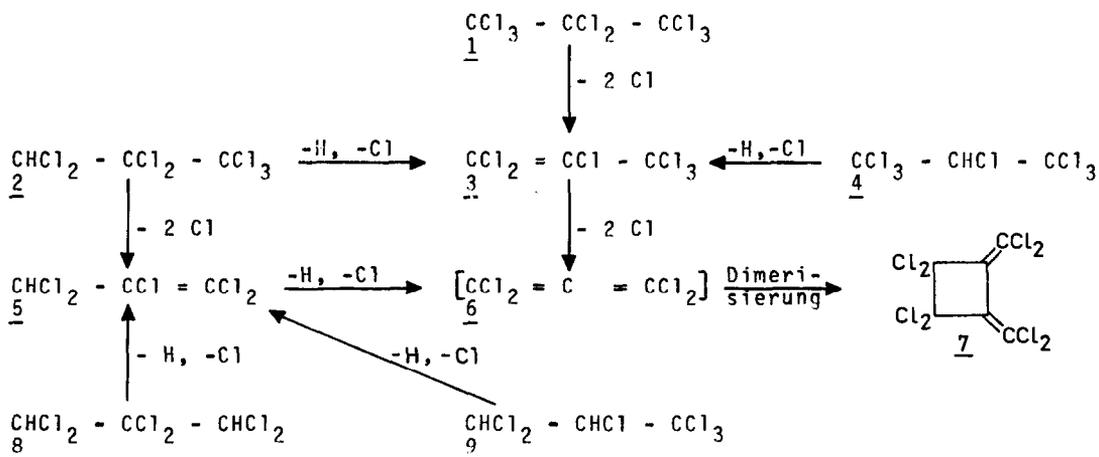
Das Natriumsalz der Trichloressigsäure (NaTA) reagiert in Dimethoxyäthan mit Hexachlorpropen (3) und 3H-Pentachlor-1-propen (5) über Perchlorallen (6) zu Perchlor-1.2-dimethylen-cyclobutan (7)<sup>1,2,3</sup>, Dichlorcarben <sup>4</sup>) als chlorabspaltendes Agens erklärt den Befund.

Wir haben die Anwendungsbreite dieses Prinzips jetzt mit den Chlor-C<sub>3</sub>-Verbindungen 1 - 5, 8 und 9 geprüft.

Chlorabspaltung wird beim Octachlorpropan (1) und 1H-Heptachlorpropan (2) bestätigt, indem CCl<sub>4</sub>, 3 und 7 aus 1 und CCl<sub>4</sub> und 5 aus 2 nachgewiesen werden. Als Konkurrenzreaktion tritt bei 2 die Abspaltung von Wasserstoff und Chlor auf, die zu 3 und Chloroform führt; außerdem entsteht 7, das über 5 oder 3 möglich ist. Bei den H-Verbindungen 4, 5, 8 und 9 wird nur Eliminierung von Wasserstoff und Chlor nachgewiesen, die der Blindversuch nicht zeigt. 2 liefert dagegen auch ohne NaTA bei sonst gleichen Bedingungen 5. Mit 6 als Vorstufe von 7 steht in Obereinstimmung, daß die Ausbeute an 7 mit zunehmendem Verhältnis NaTA/Chlorverbindung zunimmt, dem widerspricht auch nicht, daß NaTA allein beim Kochen in Dimethoxyäthan geringe Mengen 7 liefert.

Quantitative Angaben bringt die Tabelle 1.

Die Bildung von 7 aus NaTA allein ergänzt unsere früheren Untersuchungen <sup>3</sup>) mit markierten Verbindungen. Dabei war nämlich gefunden worden, daß aus <sup>36</sup>Cl- oder <sup>14</sup>C-markiertem 3 mit nichtmarkiertem NaTA markiertes 7 entsteht, dessen Aktivität stets unter dem theoretischen Wert lag (bis 2%). Verdünnung mit inaktivem 7, das aus NaTA allein gebildet wird, steht damit in Obereinstimmung.



Dem Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung, den Farbwerken Hoechst für die Überlassung des Natriumsalzes der Trichlloëssigsäure.

Herrn Prof. Dr. F. Boberg danke ich für die Diskussion und die Unterstützung dieser Arbeit.

#### Beschreibung der Versuche

Analytisches: Reinheit der Einsatzprodukte und Ausbeuten an Reaktionsprodukten werden gaschromatographisch ermittelt.

Gerät: Perkin-Elmer-F7 mit Wärmeleitfähigkeitszelle (WZ);

Trennsäule: 2 m 1/8", 20-proz. Siliconöl DC 710 auf Chromosorb W-AW-DMCS, 60-100 mesh, 200°;

Einspritzblock: 340°; WZ: 250°; Trägergas: 40 ccm He/Min.

Mit Ausnahme von 1 zeigen die Einsatzprodukte Gaschromatogramme mit einem einzigen Peak. Geringe Mengen 1 zersetzen sich im Gaschromatographen zu 3, sie werden anhand einer Eichkurve berücksichtigt.

Die Konzentrationen an Reaktionsprodukten werden mittels Eichkurven (g/100 ml gegen Peakfläche), die mit Gemischen der Stellsubstanzen in Dimethoxyäthan aufgenommen worden sind, ermittelt. Die Peakflächen werden aus Höhe und Breite in halber Höhe bestimmt.

#### Umsetzungen mit NaTA

Einsatzprodukte: Technisches NaTA wird im Exsikkator bei 12 Torr 24 Stdn. über  $P_2O_5$  getrocknet. Die anderen Einsatzprodukte werden nach Literaturangaben hergestellt; Hinweise stehen in der Tabelle. Reinigung erfolgt durch Fraktionierung über eine 15 cm-Füllkörperkolonne bei 1 Torr.

Apparatur: 100 ccm Zweihalskolben mit Magnetrührer, Thermometer und Rückflußkühler mit  $CaCl_2$ -Rohr.

a) und b): 0.1 Mol Chlor- $C_3$ -Verbindung und a) 0.1, b) 0.3 Mol NaTA werden in 0.3 Mol Dimethoxyäthan (Merck) 6 Stdn. bei  $85^\circ$  gerührt. Nach dem Abkühlen wird bei a) mit 35 ccm Wasser, bei b) mit 50 ccm Wasser durchgeschüttelt. Man trennt die organische Phase im Scheidetrichter ab, trocknet sie mit 5 g Molekularsieb 3 Å, bestimmt das Volumen und ermittelt die Konzentration gaschromatographisch. Unabhängig voneinander sind jeweils 2 Versuche a) durchgeführt worden. Ausbeuten folgen aus Volumen und Konzentration. Tabelle 1 bringt die Ergebnisse.

c) Blindversuche: 0.1 Mol 1 - 5, 8 und 9 werden mit 0.3 Mol Dimethoxyäthan 6 Stdn. bei  $85^\circ$  gerührt. 2 liefert 23% d.Th. 5.

d) Perchlor-1,2-dimethylen-cyclobutan (7) aus NaTA: Man rührt 0.1 Mol NaTA mit 0.3 Mol Dimethoxyäthan 6 Stdn. bei  $85^\circ$  und arbeitet nach a) auf; Ausbeute: 8.4 mMol 7.

Tabelle 1

Einsatzprodukt	Ausbeute (% d.Th.), n.b.: nicht bestimmt, - : nicht nachweisbar					
	<u>3</u>		<u>5</u>		<u>7</u>	
	a)	b)	a)	b)	a)	b)
<u>1</u> 5)	37.3	44.6	-	-	4.3	44.3
	38.0		-	-	4.3	
<u>2</u> 6)	10.8	7.5	25.8	58.3	2.9	22.6
	11.3		25.8		3.0	
<u>4</u> 5)	68.9	40.5	-	-	4.1	44.6
	68.5				4.1	
<u>5</u> 5)	-	-	n.b.	n.b.	5.6	15.8
					5.6	
<u>8</u> 5)	-	-	29.6	62.8	1.0	7.1
			29.8		1.0	
<u>9</u> 5)	-	-	78.3	79.1	0.5	5.0
			76.7		0.5	

## Literatur

- 1) W.M. Wagner, H. Kloosterziel und A.F. Bickel, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 81, 925 (1962).
- 2) W.M. Wagner, L. Vriesman, H. Kloosterziel und A.F. Bickel, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 82, 517 (1963).
- 3) F. Boberg und H. Khalaf, Liebigs Ann. Chem. 741, 153 (1970).
- 4) W.M. Wagner, Proc. chem. Soc. [London] 1959, 229.
- 5) H.J. Prins, J. prakt. Chem. [2] 89, 414 (1914).
- 6) M.W. Farlow, Org. Syntheses Coll. Vol. II, 312 (1948).