

HOCHDRUCKREAKTIONEN V⁺

ISOMERISIERUNG VON α -HEXACHLORCYCLOHEXAN ZU γ - UND β -ISOMEREN UNTER HOHEN DRUCKEN

J. Roemer-Mähler, D. Bieniek und F. Korte

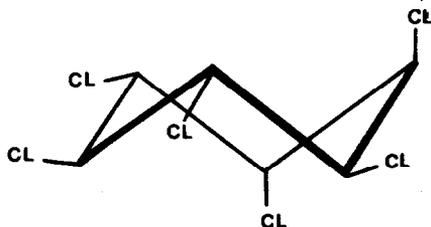
Organisch-Chemisches Institut der Universität D-53 Bonn und
Institut für ökologische Chemie, D-5205 Schloß Birlinghoven

(Received in Germany 19 October 1972; received in UK for publication 23 October 1972)

Von 1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexachlorcyclohexan (HCH) sind 8 Stereoisomere bekannt, von denen nur das γ -Isomere (Lindan) insektizide Eigenschaften besitzt^{1, 2)}.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Isomerisierung von α -HCH im Druckbereich 10-12 kbar und 140°C bei einer Reaktionsdauer von 8 Stunden untersucht.

Als Lösungsmittel wurde Benzol mit 10 bis 20 %igem Anteil an Hexamethylphosphorsäure-triamid (HMPT) bzw. Dimethylsulfoxid (DMSO) verwendet. Die Identifizierung und quantitative Bestimmung der Isomeren wurden gaschromatographisch durchgeführt³⁾.



α -HCH mit der Konfiguration (aaeeee) (s. Abb.) wird bei den oben angegebenen Reaktionsbedingungen im HMPT bis zu 30 % zum γ -HCH (aaaaee) isomerisiert. Bedingt durch die Basizität des HMPTs findet als Konkurrenzreaktion die Dehydrochlorierung in etwa 70 %iger Ausbeute zu den stellungsisomeren Trichlorbenzolen statt.

Unter gleichen Bedingungen wird reines γ -HCH nur in geringer Ausbeute - etwa 1 % - in das α -Isomere umgewandelt. Das Gleichgewicht dieser beiden Verbindungen ist also unter hohen Drucken zugunsten des Lindans verschoben. Ein Auftreten weiterer HCH-Isomere konnte gaschromatographisch nicht beobachtet werden.

⁺) IV. Mitteilung : R. Proetzsch, D. Bieniek und F. Korte, Tetrahedron Letters 543 (1972).

Im Benzol/DMSO Lösungsmittelgemisch im Verhältnis 9 : 1 verläuft die Isomerisierung des α -HCHs zu 90 % überraschenderweise nur zum β -HCH (eeteee). Andere Isomere entstehen bei dieser Reaktion nicht. Im reinen Benzol oder im Gemisch mit anderen aprotonischen Lösungsmitteln, wie z. B. Tetramethylharnstoff, findet keine Isomerisierung statt. Eine Klärung dieses Verhaltens steht noch aus.

Die unter Normaldruck in gleichen Lösungsmittelgemischen durchgeführten Versuche ergaben keine Isomerisierungen. Diese Ergebnisse und die unterschiedliche Einwirkung polarer aprotonischer Lösungsmittel auf den Verlauf einer Reaktion schließen die prinzipiell mögliche thermische Isomerisierung unter den von uns angegebenen Bedingungen aus.

Versuche, auf photochemischem Wege eine Isomerisierung der HCH-Isomere sowohl in Lösung als auch in fester Phase herbeizuführen, zeigten nur unbefriedigende Ergebnisse.

Während α -HCH auch nach langer Bestrahlungsdauer nicht isomerisiert, kann nach einigen Tagen eine geringe Umwandlung von γ - zu α -HCH festgestellt werden ⁴⁾.

Literatur:

- 1) R. Wegler, Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Bd. 1, 129 (1970). Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York.
- 2) N. N. Melnikow, Chemistry of Pesticides, 42 (1971). Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York.
- 3) A. Di Muccio, L. Boniforti und R. Monacelli, J. Chromatogr., 71, 340 (1972).
- 4) I. Kerner, Diplomarbeit, Universität Bonn, 1969.