

Markierte Verbindungen IX ⁽¹⁾

Mechanismus der Reaktion von Hexachlorpropen zu Trichlororthoacrylsäureestern, ¹⁴C-markierte Chlor-C₃-Verbindungen

Friedrich BOBERG, Hosni KHALAF und Klaus KIRCHHOFF

Institut für Erdölchemie, D-3 Hannover

Eingegangen am 10. November 1970

SUMMARY

The S_N2'-mechanism is proved for the reaction of hexachloropropene to trichloroorthoacrylic acid methylester. Moreover ¹⁴C-labelled chloro-C₂- and chloro-C₃-compounds given in reaction schemes 1-3 are synthesized.

ZUSAMMENFASSUNG

Der S_N2'-Mechanismus wird für die Reaktion von Hexachlorpropen zum Trichlororthoacrylsäuremethylester nachgewiesen. Dazu werden die ¹⁴C-markierten Chlor-C₂- und Chlor-C₃-Verbindungen der Reaktionsschemata 1-3 synthetisiert.

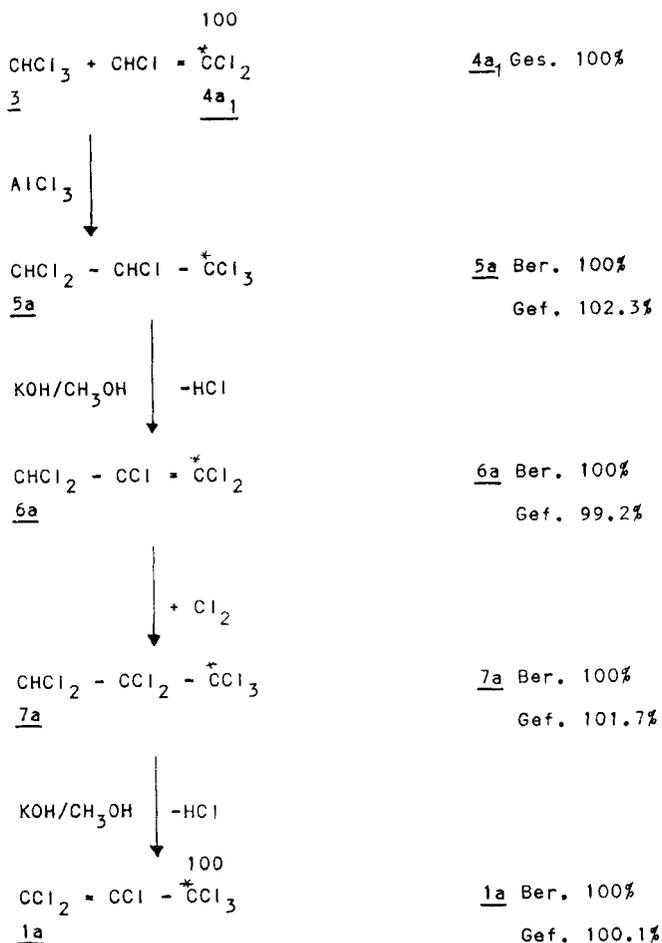
Nach Fritsch ⁽²⁾ reagiert Hexachlorpropen (**1**) mit Natriumäthylat in Äthanol zum Trichlororthoacrylsäureäthylester. Entsprechend ist der Methylester **2** aus **1** mit Natriummethylat/Methanol in besserer Ausbeute zugänglich. Diese Reaktionen interessieren bei unseren Untersuchungen über ³⁶Cl- und ¹⁴C-markierte C₃-Systeme zur Festlegung der Markierung. Dazu muß der Reaktionsablauf gesichert sein, für den wir nach Untersuchungen mit Hexachlor-1-propen-(3-³⁶Cl) den S_N2'-Mechanismus vorgeschlagen haben ⁽³⁾.

Für den S_N2'-Mechanismus bringen wir jetzt weitere Beweise mit Hexachlor-1-propen-(3-¹⁴C) (**1a**) und Hexachlor-1-propen-(2,3-¹⁴C) (**1b**). Die Darstellung von **1a** und **1b** erfolgt nach den von Prins ⁽⁴⁾ mit nichtmarkierten Verbindungen beschriebenen Reaktionsfolgen in Reaktionsschema 1 und Reaktionsschema 2.

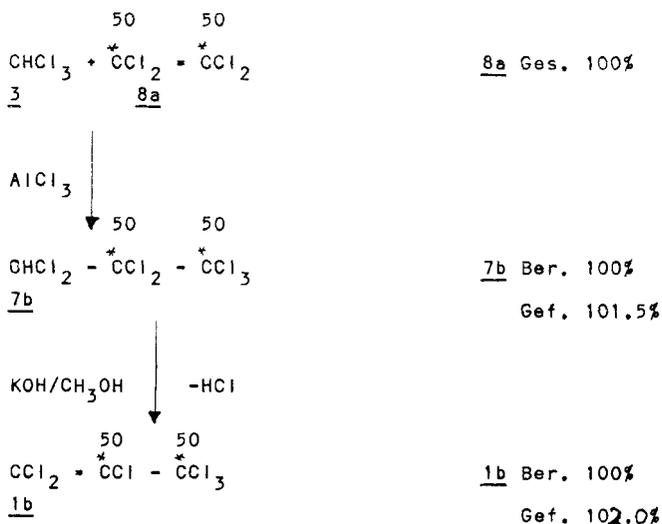
Nichtmarkierte Verbindungen werden durch Ziffern, markierte durch Ziffern und Buchstaben gekennzeichnet. Zahlen an den Formeln mit Sternchen sind Prozentangaben zur Verteilung der Aktivität.

Die Überführung von **1a** oder **1b** in Trichloräthylen-(^{14}C) nach Reaktionsschema 3 ist mit keinem Aktivitätsverlust verbunden. Das steht mit dem $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Mechanismus bei der ersten Stufe in Übereinstimmung: Das Alkoholat-anion greift beim Hexachlorpropen am C-1 an; unter Verschiebung der Doppelbindung tritt Cl^- am C-3 aus ⁽⁹⁾.

REAKTIONSSCHEMA 1. Hexachlor-1-propen-(3- ^{14}C) (**1a**) aus Chloroform (3) und 1H-Trichloräthylen-(2- ^{14}C) (**4a**), Molaktivitäten dazu in Tabelle 1.



REAKTIONSSCHEMA 2. Hexachlor-1-propen-(2,3- ^{14}C) (**1b**) aus Chloroform (**3**) und Tetrachloräthylen-(^{14}C) (**8a**), Molaktivitäten dazu in Tabelle 2.



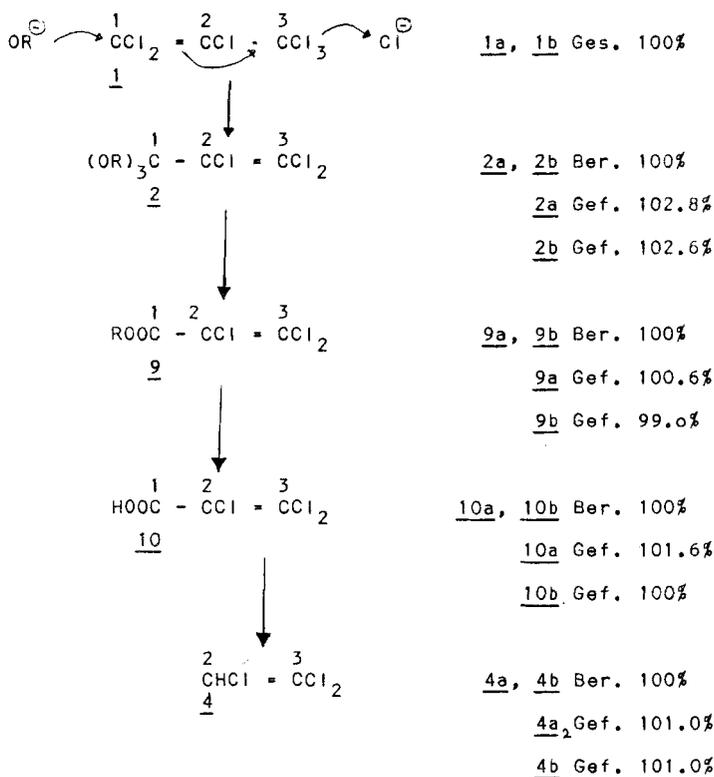
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Temperaturangaben sind nicht korrigiert. — Zum Fraktionieren dient eine 15 cm lange Vigreux-Kolonne. — Gaschromatographie: F7-Gerät der Fa. Perkin-Elmer; Flammenionisationsdetektor, 2 m Stahlsäule 1/8", 20% Siliconöl DC 710 auf Chromosorb W-AW-DMCS, 60-80 mesh, N_2 als Trägergas, Einspritzblock 365°; Säulentemperaturen 80-130°. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian A60-A-Gerät (60 MHz), CDCl_3 als Lösungsmittel, TMS-Standard.

Radioaktivitätsmessung. — Aktivitäten werden im Packard-Tri-Carb-Liquid-Scintillation Spectrometer Modell 314 E mit 5,0 g PPO + 0,3 g Dimethyl-POPOP in 1000 ccm Toluol als Szintillatorsystem bestimmt. Mit ca. 30 mg Substanz in 15 ccm Szintillatrlösung werden $>10^5$ Imp. gezählt. Löscheffekte berücksichtigen wir über das Kanalratenverhältnis⁽⁵⁾. Die Molaktivitäten stehen in Tabelle 1 und 2.

1H-Trichloräthylen-(^{14}C) (4a₁, 4a₂, 4b). — Im Kolben mit Magnetrührer, absteigendem Kühler und Vorlage im Eisbad werden 45 g Trichloracrylsäure-(1,3- ^{14}C)⁽⁶⁾ in 150 ccm Chinolin mit 0,3 g Cu/Cr-Oxid-Katalysator (DEGUSSA) erhitzt, bis die Siedetemperatur auf 90° angestiegen ist. Man extrahiert das Destillat zweimal mit 15 ccm 50-proz. H_2SO_4 , wäscht zweimal mit 15 ccm

REAKTIONSSCHEMA 3. Überführung von Hexachlor-1-propen-(3-¹⁴C) (**1a**) und Hexachlor-1-propen-(2,3-¹⁴C) (**1b**) in Trichloräthylen-(¹⁴C), Molaktivitäten dazu in Tabelle 1 und 2.



R = CH₃

1a, 2a, 9a, 10a, 4a₂: 100% ¹⁴C am C-3

1b, 2b, 9b, 10b, 4b: je 50% ¹⁴C am C-2 und C-3

Die Reaktionen in Schema 2 und 3 zeigen einen Weg zur Gewinnung von 1H-Trichloräthylen-(1,2-¹⁴C) (**4b**) aus Tetrachloräthylen-(¹⁴C) (**8a**).

Wasser und trocknet mit Molekularsieb 4 Å; 10,5 g, die mit **4** verdünnt werden = **4a**₁. — Aus 15 g **10a** bzw. **10b** sind bei analoger Arbeitsweise 3g **4a**₂ bzw. **4b** erhalten worden. — **4a**₁, **4a**₂, **4b**: Gaschromatogramm mit 1 Peak; ¹H-NMR-Spektrum mit Singulett bei δ = 6,47 ppm (CHCl).

1H-2H-Hexachlorpropan-(3-¹⁴C) (**5a**). — 60 g **4a**₁, 200 g Chloroform (**3**) und 12 g AlCl₃ werden 24 Stdn. bei 20° unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt.

TABELLE 1. Molaktivitäten, zu Reaktionsschema 1 und 3.

Verbindung	[10 ⁶ Zerf./Min. × Mol]	
4a₁	33,04	
5a	33,79	
6a	32,78	
7a	33,61	
1a	33,06	-----+ 1-----> 10,32
2a		10,61
9a		10,38
10a		10,49
4a₂		10,42

Man schüttelt mit 100 ccm Wasser, trocknet die organische Phase mit CaCl₂ und destilliert, bis der Siedepunkt auf 90° angestiegen ist. Das Destillat (**4a₁** + **3**) wird wieder mit 12 g AlCl₃ in gleicher Weise umgesetzt und aufgearbeitet. Man wiederholt die Operation insgesamt 5 mal. Fraktionierung der vereinigten Kolbenrückstände über die Vigreux-Kolonne liefert 72 g **5a** und 62 g Destillationsrückstand. **5a**: Sdp.₃ 68-69°, Sdp.₉₀ 145° nach Lit. (4); Gaschromatogramm mit 1 Peak; ¹H-NMR-Spektrum mit 2 Dubletts bei δ = 4,97 und 6,67 ppm (CHCl und CHCl₂), J_{AB} = 1,5 Hz.

3H-Pentachlor-1-propen-(1-¹⁴C) (**6a**). — Innerhalb 1 Stde. tropft man bei 20° die Lösung von 19 g KOH in 50 ccm Methanol in die gerührte Lösung von 72 g **5a** + 2 Tropfen äthanol. Phenolphthalein in 50 ccm Methanol, bis der Indikator umschlägt. Dann wird mit 150 ccm Wasser durchgeschüttelt, die organische Phase zweimal mit 30 ccm Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und destilliert. Fraktionierung über die Vigreux-Kolonne liefert

TABELLE 2. Molaktivitäten zu Reaktionsschema 2 und 3.

Verbindung	[10 ⁶ Zerf./Min. × Mol]	
8a	51,22	
7b	51,99	
1b	52,22	
2b	53,58	
9b	51,70	
10b	52,20	-----+ 10-----> 28,73
4b	52,74 ⁺	29,03

⁺ Unter Berücksichtigung der Verdünnung von **10b** errechneter Wert = $\frac{52,20}{28,73} \times 29,03$.

60 g **6a** vom Sdp.₂ 43-44°, Sdp.₉₀ 116° nach Lit. ⁽⁴⁾; Gaschromatogramm mit 1 Peak; ¹H-NMR-Spektrum mit Singulett bei $\delta = 7,15$ ppm (CHCl₂).

1H-Heptachlorpropan-(3-¹⁴C) (**7a**). — Im länglichen Chlorierungsgefäß leitet man bei 80° in 18,5 g **6a** so lange mit H₂SO₄ getrocknetes Chlor ein, bis die Gewichtszunahme 6,8 g beträgt (1 Stde.). Fraktionierung über die Vigreux-Kolonnen liefert 16,9 g **7a** vom Sdp.₃ 85° und Schmp. 29-30°, Sdp.₄₃ 147° und Schmp. 29,4° nach Lit. ⁽⁴⁾; Gaschromatogramm mit 1 Peak; ¹H-NMR-Spektrum mit Singulett bei $\delta = 6,55$ ppm (CHCl₂).

1H-Heptachlorpropan-(2,3-¹⁴C) (**7b**). — 28 g **8a** ⁽¹⁾, 60 g Chloroform (3) und 6 g AlCl₃ werden 6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen zersetzt man durch Zutropfen von 100 ccm Eiswasser, trennt die organische Phase ab, trocknet mit Na₂SO₄ und fraktioniert über die Vigreux-Kolonnen: 41,2 g **7b** vom Sdp.₄ 90°, Schmp. 29-30°; Lit. siehe bei **7a**.

Hexachlor-1-propen-(3-¹⁴C) (**1a**). — Zur gerührten Lösung von 16,9 g **7a** + 2 Tropfen Äthanol. Phenolphthalein in 20 ccm Methanol gibt man innerhalb von 2 Stdn. die Lösung von 3,8 g KOH in 20 ccm Methanol, bis der Indikator umschlägt, schüttelt mit 35 ccm Wasser, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßr. Phase zweimal mit 15 ccm Äther. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und destilliert. Fraktionierung über die Vigreux-Kolonnen liefert 13,5 g **1a** vom Sdp.₂ 56-57°, Sdp.₁₅ 99° nach Lit. ⁽⁴⁾.

Hexachlor-1-propen-(2,3-¹⁴C) (**1b**). — Entsprechend der Vorschrift für **1a** werden aus 41,2 g **7b**, 35 ccm Methanol, 9 g KOH in 25 ccm Methanol 33,9 g **1b** erhalten.

Trichlororthoacrylsäuremethylester-(3-¹⁴C) (**2a**). — Die Lösung aus 20 g Natrium und 200 ccm Methanol wird so zu 41,6 g **1a** + **1** in 80 ccm Methanol getropft, daß die Temperatur nicht über 20° ansteigt (2 Stdn.). Die Mischung bleibt über Nacht stehen. Man destilliert 150 ccm Methanol ab, schüttelt mit 200 ccm Wasser, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßr. Phase zweimal mit 50 ccm Äther. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit 50 ccm Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und destilliert. Fraktionierung über die Vigreux-Kolonnen liefert 26 g **2a** vom Sdp.₄ 62-63°; Gaschromatogramm mit 1 Peak.

Trichlororthoacrylsäuremethylester-(2,3-¹⁴C) (**2b**). — Entsprechend der Vorschrift für **2a** werden aus 32,6 g **1b** in 60 ccm Methanol + 16 g Natrium in 180 ccm Methanol 21,3 g **2b** erhalten.

Trichloracrylsäuremethylester-(3-¹⁴C) (**9a**). — Zu 26 g **2a** werden unter Rühren 30 ccm 20-proz. H₂SO₄ getropft, so daß die Temperatur nicht über 30° ansteigt. Man rührt noch 1 Stde., trennt die organische Phase ab, extrahiert die wäßr. Phase zweimal mit 20 ccm Äther, vereinigt die organischen Phasen, wäscht sie zweimal mit 20 ccm Wasser, trocknet mit Molekularsieb 4 Å und destilliert über. Fraktionierung über die Vigreux-Kolonnen liefert 19 g **9a** vom Sdp.₂ 58-60°, Sdp.₅ 90-115° nach Lit. ⁽⁷⁾; Gaschromatogramm mit 1 Peak.

Trichloracrylsäuremethylester-(2,3-¹⁴C) (**9b**). — Nach der Vorschrift für **9a** liefern 21,3 g **2b** 15,9 g **9b**.

Trichloracrylsäure-(3-¹⁴C) (**10a**). — Man gibt zur 90° warmen Lösung von 11 g KOH in 50 ccm Wasser innerhalb 1 Stde. 19 g **9a** und hält die Lösung anschließend noch 1 Stde. bei 90°. Unter Eiskühlung wird mit 60 ccm 50-proz. H₂SO₄ angesäuert und angefallenes **10a** in Äther aufgenommen (dreimal mit 30 ccm extrahiert). Man trocknet mit Na₂SO₄, destilliert, zum Schluß aus einem Claisenkolben im Vakuum: 12,9 g **10a** vom Sdp.₁ 92°, Schmp. 76° (aus Benzin) in Übereinstimmung mit Lit. ⁽⁸⁾; ¹H-NMR-Spektrum mit Singulett bei δ = 10,31 ppm (COOH).

Trichloracrylsäure-(2,3-¹⁴C) (**10b**). — Entsprechend der Vorschrift für **10a** werden aus 15,9 g **9b** mit 8 g KOH in 30 ccm Wasser 10,5 g **10b** erhalten.

Die Untersuchungen sind durch die Unterstützung des Bundesministeriums für Bildung und Wissenschaft ermöglicht worden. Dafür bedanken wir uns auch an dieser Stelle.

Das von der Stiftung Volkswagenwerk zur Verfügung gestellte Kernresonanzgerät ist auch für diese Untersuchungen eingesetzt worden.

LITERATURVERSEICHNIS

1. VIII. Mitteilung, BOBERG, F., KHALAF, H. und HABENSTEIN, K. — *J. Labelled Compounds* [Brüssel], **7** : 155 (1972).
2. FRITSCH, P. — *Liebigs Ann. Chem.*, **297** : 312 (1897).
3. BOBERG, F., KHALAF, H. und KIRCHHOFF, K. — *Tetrahedron Letters* [London], **1967**, 5181.
4. PRINS, H. J. — *J. prakt. Chem.*, **89** : 414 (1914).
5. KIRCHHOFF, K., BOBERG, F. und SCHULTZE, Gg. R. — *J. Labelled Compounds* [Brüssel], **3** : 184 (1967).
6. KIRCHHOFF, K., BOBERG, F., FRIEDEMANN, D. und SCHULTZE, Gg. R. — *Tetrahedron Letters* [London], **1967**, 3861.
7. URRY, W. H. und WILT, J. W. — *J. Amer. chem. Soc.*, **76** : 2594 (1954).
8. ROEDIG, A. und DEGENER, E. — *Chem. Ber.*, **86** : 1469 (1953).
9. Siehe dazu BORDWELL, F. G. — *Accounts chem. Research*, **3** : 281 (1970).

* * *