Zur Chemie von Polyhalocyclopentadienen. Mitt. XVI¹: C₁₇H₈Cl₁₂ aus technischem Aldrin

VON RANDOLPH RIEMSCHNEIDER

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem¹

(Z. Naturforschg. 16 b, 1—2 [1961]; eingegangen am 11. Mai 1959) *

Es wird über die Isolierung und Synthese des Adduktes C₁₇H₈Cl₁₂ (III) aus techn. Aldrin (I)³ berichtet. Lösungen von I oder Dieldrin in flüssigem Ammoniak zeigen — mit oder ohne Toluol- bzw. Ketonzusatz — auch nach drei Jahren noch keine Cl-Abspaltung.

Bei Versuchen über die Bestimmung der Löslichkeit und Stabilität von Halogenverbindungen in flüssigem Ammoniak beobachteten wir ein unterschiedliches Verhalten von Aldrin³-Präparaten verschiedener Herkunft und verschiedenen Reinheitsgrades: *Reinstes Aldrin* (I) vom Schmp. 104° löst sich — ebenso wie reinstes Dieldrin (II) — bei 20° in einer Konzentration von 0,5% klar in flüssigem Ammoniak. Durch Zusatz von Aceton bzw. Methyläthylketon lassen sich 3—4-proz. Lösungen von I (oder Dieldrin) in fl. Ammoniak herstellen, die auch nach drei Jahren noch keine Cl-Abspaltung zeigen (Exp. Teil). *Technische Aldrin-Präparate* mit einem I-Gehalt von 94,2%, 95,1% und 95,5% lösen sich dagegen bei entsprechenden Versuchen in keinem Falle klar in fl. Ammoniak, sondern scheiden nach Stehen bei Zimmertemperatur einen feinkristallinen Niederschlag aus, der isoliert werden konnte: Das isolierte Produkt, das bei 330° noch nicht geschmolzen war, erwies sich als ein Addukt der Summenformel C₁₇H₈Cl₁₂ (III). Die naheliegende Vermu-

tung, daß es sich bei III um das Addukt aus I und einem weiteren Mol Hexachlorcyclopentadien handelt, konnte durch entsprechende Syntheseveruche bestätigt werden. Da III — im Gegensatz zu I — in Aceton praktisch unlöslich ist, läßt sich III auch leicht durch Acetonbehandlung von techn. Aldrin-Präparaten gewinnen.

¹ Mitt. XIV, Z. analyt. Chem. 165, 278 [1959]; Mitt. XV, Z. Naturforschg. 14 b, 820 [1959]; Mitt. XVII, Mh. Chem. 91, 22 [1960].

² Anschrift für den Schriftverkehr: Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

Experimenteller Teil

Isolierung von C₁₇H₈Cl₁₂ (III) aus techn. Aldrin³ (I)

a) *Durch NH₃-Behandlung*: In ein Einschlußrohr (Länge 200 mm, Ø 22 mm, Wandstärke 2 mm), das im oberen Drittel mit einem seitlichen, rechtwinkligen Ansatzröhrchen (Ø 14 mm, Wandstärke 1,6 mm) versehen ist, werden 0,6 g techn. I, 3 cm³ Aceton und 20 g wasserfreies NH₃ unter Kühlung auf -33° gegeben und abgeschmolzen. Nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur scheidet sich ein feinkristalliner Niederschlag am Boden des Rohres ab. Durch Aufwirbeln und mehrfaches Hin- und Herbewegen wird der Niederschlag nahezu quantitativ in das senkrecht gestellte Ansatzröhrchen gebracht. Durch langsames Aufrichten des Einschlußrohres wird erreicht, daß der Niederschlag im Ansatzröhrchen haften bleibt. Nach erneutem Abkühlen und Öffnen des Rohres wird das Ansatzröhrchen abgesprengt und der Niederschlag isoliert: III, farblose Kristalle, umkristallisiert aus Xylol, die auch bei einer Temperatur von 330° noch nicht geschmolzen sind.

III = C₁₇H₈Cl₁₂ (637,72) Ber. C 32,07 H 1,27 Cl 66,7.
Gef. C 31,98 H 1,33 Cl 66,4.

b) *Durch Aceton-Behandlung*: 159 g techn. I werden in 160 cm³ Aceton gegeben, die milchig trübe Lösung 30 Min. zentrifugiert (3000 U/Min.), vom Sediment abdekantiert und der Rückstand mit wenig Aceton aufgeschwemmt. Nach erneutem Zentrifugieren und Abdekantieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand 30 Min. bei 110° getrocknet: 3,0 g. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Xylol zeigte das Produkt die Löslichkeitseigenschaften des aus I und Hexachlorcyclopentadien synthetisierten Adduktes III.

III = C₁₇H₈Cl₁₂ (637,72) Ber. C 32,07 H 1,27 Cl 66,7.
Gef. C 32,11 H 1,40 Cl 66,8.

C₁₇H₈Cl₁₂ (III) aus techn. Aldrin (I) und Hexachlorcyclopentadien (IV)

36,5 g (0,1 Mol) techn. I und 27,3 g (0,1 Mol) IV werden im Einschlußrohr 10 Stdn. auf 150°

* Auf Wunsch des Verfassers erst jetzt veröffentlicht.

³ Aldrin = 1.2.3.4.10.10-Hexachlor-1.4.4a.5.8.8a-hexahydro-1.4.5.8-bis-methano-naphthalin. Dieldrin = 1.2.3.4.10.10-Hexachloro-6.7-epoxy-1.4.4a.5.6.7.8.8a-octahydro-1.4.5.8-bis-methano-naphthalin (Bezeichnung nach C. A.).

erhitzt. Nach Anrühren des hierbei erhaltenen Kristallbreies mit Petroläther (Sdp. 40–60°) können 49,2 g kristallines Addukt erhalten werden, das zur weiteren Reinigung mehrmals aus Xylol umkristallisiert wird: Farblose, grobe Kristalle, die auch bei 330° noch nicht geschmolzen sind.

$C_{17}H_8Cl_{12}$ (637,72) Ber. C 32,07 H 1,27 Cl 66,7.
Gef. C 32,30 H 1,80 Cl 66,4.

Stabilitätsprüfungen von Halogenverbindungen in fl. NH_3

20 mg der zu prüfenden Halogenverbindung und 30 g fl. NH_3 werden bei der Verdampfungstemperatur des fl. NH_3 (–33°) in ein Einschlußrohr gegeben und nach Zuschmelzen bei Zimmertemperatur aufbewahrt.

Nach 3 Jahren zeigten folgende Verbindungen noch keine Cl-Abspaltung: I, II, III, $C_{10}H_6Cl_6$ (Addukt aus Hexachlorcyclopentadien (IV) und Cyclopentadien)⁴, $C_{15}H_6Cl_{12}$ (Addukt aus $C_{10}H_6Cl_6$ und IV)⁴

und andere Addukte aus IV und geeigneten ungesättigten Verbindungen (z. B. ALLEN, Cyclohexen, Cyclopenten u. a.).

Nach einer Stunde schon positive Cl-Abspaltung stellten wir bei folgenden Halogenverbindungen fest: γ - $C_6H_6Cl_6$ (Gammexan), γ - $C_6H_6Cl_4Br_2$ vom Schmp. 123°, α -, δ -, ϵ -, ζ - $C_6H_6Cl_6$, $C_6H_5Cl_7$ -Isomeren, α -, β -, γ - $C_6H_4Cl_8$, $C_{10}H_6Cl_8$ (M 410), *p*, *p*-DDT, Tetrachlorpropan und vielen anderen Halogenverbindungen. γ - $C_6H_6Cl_6$ erwies sich als etwas stabiler gegenüber NH_3 als das α -Isomere, wie quantitative Untersuchungen (ohne Acetonzusatz) ergaben.

Eine ca. 3-proz. Lösung von I in fl. NH_3 läßt sich durch Zusammengeben von 0,6 g I, 3 cm³ Aceton und 20 g fl. NH_3 oder durch Mischen von 0,75 cm³ gesättigter I-Acetonlösung mit 2,3 cm³ Aceton und 20 g NH_3 erhalten. Eine ca. 4-proz. Lösung von Dieldrin in fl. NH_3 entsteht beim Auflösen von 0,8 g Dieldrin in 3 cm³ Methyläthylketon und Zugabe von 20 g fl. NH_3 .

⁴ Mitt. VI. dieser Reihe, Mh. Chem. **83**, 802 [1952]; vgl. auch Mitt. XVII, I. c. ¹.

Zur Biogenese der Isoflavone

IV. Mitt.¹: Über die Biogenese von Biochanin A und Formononetin in der Kichererbse (*Cicer arietinum* L.)

VON HANS GRISEBACH UND GERHARD BRANDNER

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. **16 b**, 2–5 [1961]; eingegangen am 13. Oktober 1960)

With the aid of cinnamic acid-[3-¹⁴C] and DL-Phenylalanine-[1-¹⁴C] it has been demonstrated that the biogenesis of both biochanin-A (5,7-Dihydroxy-4'-methoxyisoflavone) and formononetin (7-Hydroxy-4'-methoxyisoflavone) in *chana germ* (*Cicer arietinum* L.) involves a phenyl migration like the one which has been found to occur in the biogenesis of formononetin in red clover. 4,4'.6'-Trihydroxychalcone-4'-glucoside-[β -¹⁴C] is incorporated into formononetin but not into biochanin-A, the entire radioactivity being localized in C-2 of formononetin. Thus it has been proven that a $C_6-C_3-C_6$ compound can be converted into an isoflavone. Acetate-[1-¹⁴C] is incorporated almost exclusively into ring A of formononetin.

Durch unsere bisherigen Untersuchungen^{1,2} über die Biogenese des Formononetins (7-Hydroxy-4'-methoxyisoflavon) im Rotklee konnte bewiesen werden, daß hierbei eine Phenylwanderung eintritt, die sehr wahrscheinlich in einer $C_6-C_3-C_6$ Vorstufe

erfolgt. Im Gegensatz hierzu waren die Ergebnisse von GEISSMAN und Mitarbb.³ über die Biogenese des Biochanin-A (5,7-Dihydroxy-4'-methoxyisoflavon) in der Kichererbse (*Cicer arietinum* L.) nicht mit einer Phenylwanderung erklärbar, und die Existenz eines zweiten Biosyntheseweges zu den Isoflavonen schien daher möglich.

Unabhängig von GEISSMAN hatten wir bereits früher Versuche mit Kichererbsen begonnen, die aber zunächst wegen Mangels an Samenmaterial nicht fortgesetzt werden konnten. Nachdem uns genügend

¹ III. Mitt.: H. GRISEBACH u. L. PATSCHKE, Chem. Ber. **93**, 2326 [1960].

² H. GRISEBACH, Z. Naturforschg. **14 b**, 802 [1959]; H. GRISEBACH u. N. DOERR, **15 b**, 284 [1960].

³ T. A. GEISSMAN, J. W. MASON u. J. R. ROWE, Chem. and Ind. **1959**, 1577; T. A. GEISSMAN u. J. W. MASON, **1960**, 291.