

HORST ELIAS, KARL HEINRICH LIESER
und HANS WOLFGANG KOHLSCHÜTTER

Synthese von ^{36}Cl - und ^{14}C -markiertem 1.2.3.4.5.6-Hexachlor-cyclohexan

Aus dem Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

(Eingegangen am 9. Mai 1960)

^{36}Cl - und ^{14}C -markiertes 1.2.3.4.5.6-Hexachlor-cyclohexan *) hoher spezifischer Aktivität wurde in einer Hochvakuumapparatur unter Verwendung von ^{36}Cl -markierter Salzsäure bzw. ^{14}C -markiertem Benzol durch Photochlorierung von Benzol im Milligramm-Maßstab dargestellt; die α - und γ -Isomeren wurden in reiner Form isoliert.

Radioaktiv markiertes HCH wurde bereits in verschiedenen Arbeiten angewandt, und zwar für biologische Untersuchungen¹⁾ sowie für die Bestimmung des Gehaltes an γ -HCH in Gemischen von HCH-Isomeren nach der Isotopen-Verdünnungsmethode^{2, 3)}. Die Synthese von ^{14}C -markiertem HCH wurde unseres Wissens in der Literatur bisher nicht näher beschrieben³⁾. Zur Darstellung von ^{36}Cl -markiertem HCH wurden zwei Methoden angegeben. J. T. CRAIG und P. F. TRYON²⁾ leiteten inaktives Chlor durch ^{36}Cl -markierte Salzsäure und lösten das durch den raschen Isotopenaustausch markierte Chlor in einem Überschuß von Benzol, um es dort durch Belichten mit dem Benzol zur Reaktion zu bringen. G. W. PEARCE und S. KRAUSE⁴⁾ markierten γ -HCH mit ^{36}Cl durch einen Isotopenaustausch zwischen ^{36}Cl -markiertem Aluminiumchlorid und γ -HCH oberhalb von 100°; sie beobachteten dabei eine teilweise Zersetzung und Isomerisierung des vorgelegten γ -HCH.

Für Untersuchungen des Chloraustausches⁵⁾ und der Isomerisierung⁶⁾ des HCH wurde ^{36}Cl - bzw. ^{14}C -markiertes HCH hoher spezifischer Aktivität benötigt. Aus diesem Grunde wurde eine Methode zur Darstellung von Milligramm-Mengen ^{36}Cl - bzw. ^{14}C -markierter HCH-Isomeren hoher spezifischer Aktivität ausgearbeitet.

Für die Darstellung von ^{36}Cl -markiertem HCH wurde ^{36}Cl -markiertes Chlor mit einem Überschuß an Benzol, für die Darstellung von ^{14}C -markiertem HCH wurde ^{14}C -markiertes Benzol mit einem Überschuß an Chlor in einer Hochvakuumapparatur durch Belichten zur Reaktion gebracht. Um die Reaktion auf die flüssige Phase zu beschränken, wurde sie in beiden Fällen mit Kohlenstofftetrachlorid als Lösungsmittel

*) Nachfolgend abgekürzt: HCH.

1) F. R. BRADBURY und H. STANDEN, J. Sci. Food Agric. **6**, 90 [1955]; **7**, 389 [1956]; **90** 203 [1958]; Nature [London] **178**, 1053 [1956]; F. R. BRADBURY, J. Sci. Food Agric. **8**, 90, [1957].

2) Analytic. Chem. **25**, 1661 [1953].

3) R. HILL, A. G. JONES und D. E. PALIN, Chem. and Ind. **1954**, 162.

4) J. Amer. chem. Soc. **79**, 271 [1957].

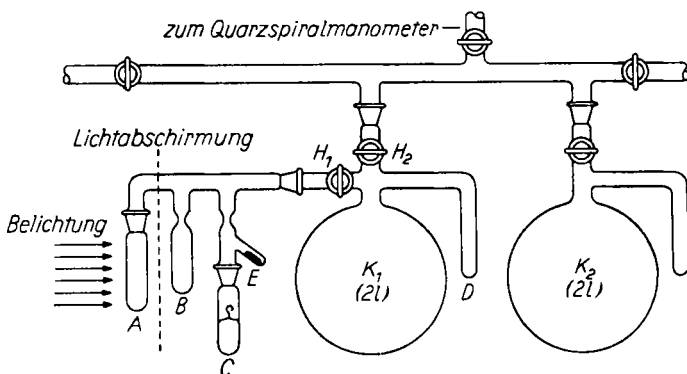
5) K. H. LIESER und H. ELIAS, Naturwissenschaften **46**, 143 [1959].

6) H. ELIAS, K. H. LIESER und H. W. KOHLSCHÜTTER, Chem. Ber. **93**, 2128 [1960], nachstehend.

durchgeführt. ^{14}C -markiertes Benzol stand zur Verfügung; ^{36}Cl -markiertes Chlor wurde elektrolytisch aus ^{36}Cl -markierter Salzsäure dargestellt und mit einem Stickstoffstrom in die Hochvakuumapparatur übergeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurden Kohlenstofftetrachlorid und überschüssiges Chlor bzw. Benzol im Hochvakuum abdestilliert; die in dem nahezu farblosen, festen Reaktionsprodukt enthaltenen HCH-Isomeren wurden nach C. GRANGER und J.-P. ZWILLING⁷⁾ an einer Silicagel-Säule getrennt. α -HCH und γ -HCH wurden in reiner Form isoliert. Ihre Reinheit wurde papierchromatographisch⁸⁾ überprüft. Die erhaltenen Radiopapierchromatogramme wurden mit einem selbstgebauten 4π -Methan-Durchflußzähler ausgewertet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

a) ^{36}Cl -markiertes Chlor: 8.2 ccm einer ^{36}Cl -markierten 1.68 *n* HCl mit einer Aktivität von 50 Mikrocurie (Radiochemical Centre Amersham, England) wurden mit 13.8 ccm 1 *n* NaOH neutralisiert und mit Wasser auf etwa 37 ccm verdünnt. Diese Lösung wurde in einer kleinen, nach dem Vorbild des Hofmannschen Wasserzersetzungsapparates gebauten Zelle an Elektroden aus Platinblech elektrolysiert (Stromdichte 0.03 A/cm², Spannung 15 V, Zeit 4.5 Stdn.). Das anodisch entwickelte Chlorgas wurde mit einem Stickstoffstrom abgeführt, in konz. Schwefelsäure und über P_2O_5 getrocknet und in mehreren Kühlfallen mit Hilfe von flüssiger Luft ausgefroren. Diese Kühlfallen waren an die Hochvakuumapparatur angeschlossen, so daß das ausgefrorene Chlor nach Abpumpen des Stickstoffs mit Hilfe von flüssiger Luft in den Vorratskolben K_2 (Abbld.) übergeführt werden konnte. Nach dieser Überführung des Chlors in die Hochvakuumapparatur wurde in einem vorher ermittelten Volumen von 2.855 l bei 19° mit einem Quarzspiralanometer ein Druck von 21.7 Torr gemessen; das entsprach 241 mg Chlor.



Hochvakuumapparatur für die HCH-Synthese

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der alkalische Elektrolyt zur Wiedergewinnung des unverbrauchten ^{36}Cl mit verd. Schwefelsäure neutralisiert und nach Zugabe von wenig Eisen(II)-sulfat (zur Reduktion höherer Oxydationsstufen des Chlors) in einer Destillationsapparatur bis auf wenige ccm eingengt. Zuletzt wurden 5 ccm konz. Schwefelsäure zugefügt; der entweichende radioaktive Chlorwasserstoff wurde in Wasser aufgefangen.

⁷⁾ Bull. Soc. chim. France 17, 873 [1950].

⁸⁾ P. O'COLLA, J. Sci. Food Agric. 3, 130 [1952].

b) ^{36}Cl -markiertes HCH: 500 mg Benzol (5.5 facher Überschuß) wurden zusammen mit 4 ccm CCl_4 im Ansatz A der Hochvakuumapparatur (Abbild.) ausgefroren; durch mehrmaliges Abpumpen wurde das Gemisch vollständig entgast. 241 mg ^{36}Cl -markiertes Chlor wurden mit Hilfe von flüssiger Luft vom Vorratskolben K_2 in den Ansatz A übergeführt. Bei geöffnetem Hahn H_1 und geschlossenem Hahn H_2 wurde nun das Gemisch von Chlor, Benzol und CCl_4 langsam aufgetaut. Gleichzeitig wurde der Ansatz A mit zwei Tageslichtlampen (je 120 Watt) belichtet; der übrige Teil der Apparatur war abgedunkelt. Die Lösung im Ansatz A war nach dem Auftauen durch gelöstes Chlor gelb gefärbt. Die Abnahme dieser Gelbfärbung war ein Anhaltspunkt für den Fortschritt der Reaktion. Um auch die im Gasraum verbliebenen Anteile des Chlors vollständig zur Reaktion zu bringen, wurden alle Komponenten wiederholt im Ansatz A ausgefroren, bis die Lösung nach dem Auftauen nicht mehr gelb gefärbt war. Das Lösungsmittel CCl_4 und das überschüssige Benzol wurden darauf im Ansatz B ausgefroren und abgeschmolzen; im Ansatz A blieben 258.5 mg nahezu farbloses, festes Reaktionsprodukt zurück, d.s. 78.5% d. Th.

Dieses Rohprodukt wurde in 30 ccm Petroläther (Sdp. 40–70°) unter Zugabe von 1 ccm Aceton gelöst und an einer Silicagel-Säule getrennt⁷⁾. Aus der Reihe der Fraktionen, die α - bzw. γ -HCH enthielten, wurden jeweils nur die mittleren Fraktionen ausgewählt; auf diese Weise wurden in reiner Form isoliert: 142.2 mg ^{36}Cl -markiertes α -HCH und 36.5 mg ^{36}Cl -markiertes γ -HCH. Die spezif. Aktivität der Präparate betrug 75 Mikrocurie/Gramm HCH.

c) ^{14}C -markiertes HCH: 3.3 mg ^{14}C -markiertes Benzol mit einer Aktivität von 0.25 Milli-curie (Radiochemical Centre Amersham, England) befanden sich in einem Glaskolben, der mit einem Zertrümmerungsventil versehen war. Dieser Kolben wurde mit einem Schliff als Ansatz C (Abbild.) an der Hochvakuumapparatur angebracht. Im Ansatz A wurden 27 mg Benzol (mit einer Mikropipette abgemessen) und 5 ccm CCl_4 ausgefroren und durch mehrmaliges Abpumpen entgast. Daraufhin wurde das Zertrümmerungsventil im Ansatz C mit dem Stück Weicheisen E und einem Magneten geöffnet, das markierte Benzol zusammen mit dem inaktiven Benzol und dem Lösungsmittel CCl_4 im Ansatz A ausgefroren; Ansatz C wurde danach abgeschmolzen. Anschließend wurden 290 mg Chlor (3.5 facher Überschuß; mit Hilfe des Quarzspiralanometers gemessen) ebenfalls im Ansatz A ausgefroren. Das Reaktionsgemisch wurde etwa 5 Stdn. in der unter b) beschriebenen Weise weiterbehandelt.

Nach Beendigung der Reaktion wurde das überschüssige Chlor zusammen mit dem Lösungsmittel CCl_4 im Ansatz D ausgefroren. Im Ansatz A blieben 102.8 mg fast farbloses, festes Reaktionsprodukt zurück, d.s. 91% d. Th.

Die Aufarbeitung dieses Rohproduktes an der Silicagel-Säule⁷⁾ wurde, wie unter b) beschrieben, ausgeführt. In reiner Form wurden isoliert: 28.8 mg ^{14}C -markiertes α -HCH und 13.3 mg ^{14}C -markiertes γ -HCH. Die spezif. Aktivität der Präparate betrug 2.2 Millicurie/Gramm HCH.