

# Chlorisotopenaustausch bei organischen Verbindungen, II <sup>(1)</sup>

## Hexachlorpropen und $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$

Friedrich BOBERG, Klaus KIRCHHOFF und Georg Richard SCHULTZE

Institut für Erdölforschung Hannover

Eingegangen am 3. März 1967

### SUMMARY

*The exchange of chlorine between hexachloropropene and aluminumchloride- $^{36}\text{Cl}$  has been investigated. Exchange at the chloroolefine may occur in 1-, 2-, and in 3-position, depending upon the conditions of reaction :*

*1) With methylenechloride in homogenous solution, the exchange takes place in 1- and in 3-position. This reaction follows a carbonium-ion mechanism which is discussed in detail. The exchange is inhibited by electron donators in accordance with the concept presented. Preliminary experiments in this direction are given using furane, tetrahydrofurane, dioxane and tetrahydropyrane. Mass spectroscopical evidence likewise favours the hypothesis of carbonium-ion formation.*

*2) With solid crystals of aluminumchloride, the chlorine atom is additionally exchanged in 2-position of the chloroolefine.*

*The position of the  $^{36}\text{Cl}$ -atoms within the labelled hexachloropropenes was determined by converting the chloroolefine into trichloro-acrylicacid- $^{36}\text{Cl}$ .*

*The experimental part furnishes information regarding the preparation of  $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$ , hexachloropropene- $^{36}\text{Cl}$ , trichloro-acrylicacid- $^{36}\text{Cl}$ . The device for producing  $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$  from aluminum and  $\text{HCl-}^{36}\text{Cl}$  is described. Activities were measured using liquid scintillation apparatus and G-M-counter.*

### KURZFASSUNG

*Es ist der Chloraustausch zwischen Hexachlorpropen und Aluminiumchlorid- $^{36}\text{Cl}$  untersucht worden. Austausch ist in 1-, 2- und in 3-Stellung am Chlorolefin möglich, entscheidend sind die Reaktionsbedingungen :*



In Formulierung 3 ist die positive Ladung gleichmäßig am Kohlenstoffatom 1 und 3 delokalisiert; damit wird gleiche Reaktionsfähigkeit am C-1 und C-3 des Systems verlangt. Diese Hypothese ist von uns durch Halogenaustausch mit  $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$  geprüft worden.

Die Ausnahmestellung des Hexachlorpropens gegenüber anderen Chlorkohlenwasserstoffen zeigt sich in der erhöhten Löslichkeit von  $\text{AlCl}_3$  im Hexachlorpropen, in der Geschwindigkeit des Isotopenaustausches und in der geringen Empfindlichkeit des Halogenaustausches gegenüber Feuchtigkeitsspuren. Wir haben gefunden, daß der Halogenaustausch mit  $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$  beim Hexachlorpropen sehr viel schneller abläuft als bei C<sub>1</sub>- und C<sub>2</sub>-Chlorverbindungen ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ) und beim Heptachlorpropan.

Die Stellung der  $^{36}\text{Cl}$ -Atome im markierten Chlorolefin 1 ist durch Überführung von 1 in Trichloracrylsäure (6) nachgewiesen worden. Dabei werden drei Chloratome von 1 entfernt. Unter der Voraussetzung, daß bei der Hydrolyse zu 6 kein Platzwechsel beim Chlor eintritt, sind zwei Mechanismen zu diskutieren :

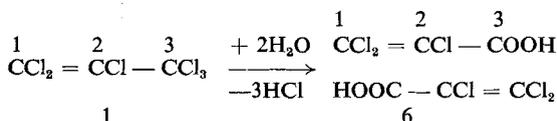
- Die  $\text{CCl}_3$ -Gruppe von 1 wird zur  $\text{COOH}$ -Gruppe bei 6. Das bedeutet, es werden 3 Cl-Atome der  $\text{CCl}_3$ -Gruppe entfernt.
- Die Reaktion von 1 zu 6 verläuft über eine symmetrische Zwischenstufe mit gleichwertigem C-1 und C-3. Das bedeutet, es werden insgesamt 3 Cl-Atome von der  $\text{CCl}_3$ - und der  $\text{CCl}_2$ -Gruppe entfernt \*).

Primär tritt nach a) oder b) ein Cl-Atom der  $\text{CCl}_3$ -Gruppe aus; dann sind die in Tabelle 1 zusammengestellten Fälle zu diskutieren.

C-Atome mit $^{36}\text{Cl}$	% der Aktivität von 1 in 6	
	nach a)	nach b)
C-1	100,0	50,0
C-2	100,0	100,0
C-3	0,0	33,3
C-1 und C-2	100,0	66,7
C-1 und C-3	40,0	40,0
C-2 und C-3	25,0	50,0
C-1 und C-2 und C-3	50,0	50,0

TABELLE 1. Erwartete Molaktivitäten von Trichloracrylsäuren- $^{36}\text{Cl}$  (6), hergestellt aus markierten Hexachlorpropenen- $^{36}\text{Cl}$  (1).

Zur Molaktivität siehe im Versuchsteil unter 9c).



\* Anmerkung bei der Korrektur : Inzwischen haben wir gefunden, daß Mechanismus b) zutrifft, siehe F. Boberg, H. Khalaf und K. Kirchoff, Tetrahedron Letters, im Druck.

## HALOGENAUSTAUSCH BEIM HEXACHLORPROPEN IN 1-UND IN 3-STELLUNG.

Tabelle 2 bringt die Ergebnisse von Austauschversuchen unter verschiedenen Bedingungen.

Zur Radioaktivitätsbestimmung haben wir die Flüssigkeitsscintillations-technik und das Geiger-Müller-Flüssigkeitszählrohr benutzt. Beide Methoden führen unabhängig voneinander zum gleichen Ergebnis: Die Trichloracrylsäuren-[ $^{36}\text{Cl}$ ] (6) in Tabelle 2 besitzen jeweils 40% der Aktivität der zugehörigen Hexachlorpropene-[ $^{36}\text{Cl}$ ] (1). In Übereinstimmung mit der « Carbeniumhypothese » tritt danach gleichmäßig Halogenaustausch in 1- und in 3-Stellung beim Chlorolefin 1 ein. Im untersuchten Temperaturbereich von  $-20^\circ\text{C}$  bis  $+40^\circ\text{C}$  und bei den gewählten Reaktionszeiten von 5 bis 500 Minuten sind keine merklichen Unterschiede gefunden worden. Dieses Ergebnis wird durch weiteres Material in Tabelle 3 gestützt.

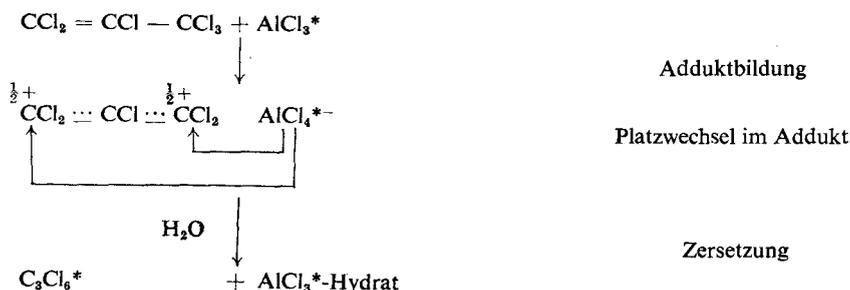
## AUSTAUSCHMECHANISMUS.

Beim Halogenaustausch in 1- und in 3-Stellung über das Addukt 3 ist zu diskutieren:

1) Nach Bildung des Adduktes bleibt die Wechselwirkung zwischen dem  $\text{C}_3\text{Cl}_5^+$ -Ion und dem dazugehörigen  $\text{AlCl}_4^-$ -Ion bestehen. Platzwechsel tritt im Addukt ein,  $^{36}\text{Cl}$  verteilt sich dabei auf  $\text{C}_3\text{Cl}_5^+$  und  $\text{AlCl}_4^-$  gemäß den statistischen Gewichten der beteiligten Chloratome im Verhältnis 4/4. Nach der Zersetzung des Adduktes mit Wasser ist die Verteilung des  $^{36}\text{Cl}$  auf das Hexachlorpropen-[ $^{36}\text{Cl}$ ]-Molekül und  $\text{AlCl}_3$ -[ $^{36}\text{Cl}$ ]-Molekül wie 5/3 zu erwarten. Formelschema 1 bringt die Verhältnisse.

2) Das Addukt wird gebildet, aber die Wechselwirkung zwischen dem  $\text{C}_3\text{Cl}_5^+$ -Ion und dem dazugehörigen  $\text{AlCl}_4^-$ -Ion besteht nur vorübergehend. Das Addukt zerfällt wieder in die Komponenten  $\text{C}_3\text{Cl}_6$  und  $\text{AlCl}_3$ . Dann kann neue Adduktbildung erfolgen, wobei höchstwahrscheinlich  $\text{AlCl}_3$  mit einem anderen  $\text{C}_3\text{Cl}_6$ -Molekül zusammentritt. Übertragung des  $^{36}\text{Cl}$  vom  $\text{AlCl}_3$ -[ $^{36}\text{Cl}$ ] findet wie bei 1) im Addukt und/oder beim Zerfall des Adduktes in die Komponenten statt.

Das folgende Formelschema 2 gibt den Mechanismus wieder; wegen der Übersichtlichkeit ist der Reaktionsablauf nur in einer Richtung eingezeichnet.



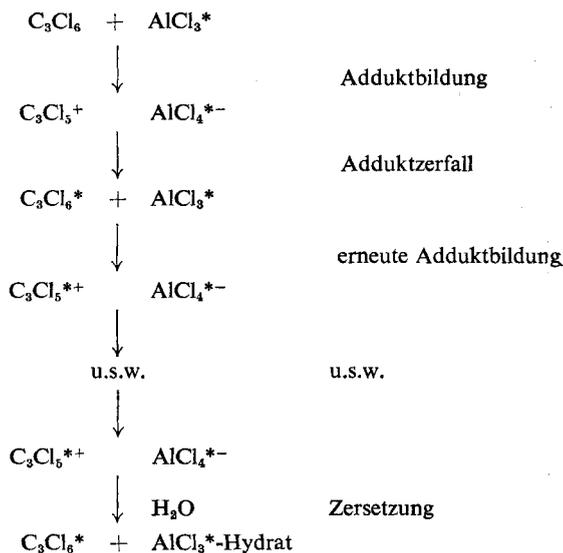
Formelschema 1.

TABELLE 2. Austauschversuche von Hexachlorpropen (I) mit  $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Molaktivitäten und Verhältnisse der Molaktivitäten von Hexachlorpropen- $^{36}\text{Cl}$  (I) und daraus hergestellten Trichloracrylsäuren- $^{36}\text{Cl}$  (6).

Alle Aktivitätswerte unter « Scintillation » sind mit  $10^8$ , alle Impulsraten unter « Flüssigkeitszählrohr » mit  $10^6$  zu multiplizieren. Angaben im Versuchsteil unter 1, 2, 7a, 8, 9a, 9b, 9c.

Reaktionsbedingungen		Scintillation		Flüssigkeitszählrohr													
		Zerf. · Min. <sup>-1</sup> · Mol <sup>-1</sup> %		in Benzol		in Tetrachlorkohlenstoff		in Toluol		in Hexachlorpropen							
Temp. °C	Zeit Min.	I	6	1	6	1	6	1	6	1	6						
22	3	7,84	3,08	39,3	13,24	5,19	39,2	8,10	3,47	42,9	12,64	5,28	41,8	7,72	3,06	39,7	
-20	5	4,25	1,66	39,1	6,79	2,95	43,5	4,54	1,90	41,9	6,86	2,88	41,9	4,13	1,71	41,3	
40	500	13,73	5,39	39,2	28,17	10,46	37,1	16,95	6,78	40,0	25,80	10,34	40,1	14,44	6,03	41,8	
-2	5	11,83	4,63	39,2	20,27	7,62	37,6	14,44	5,83	40,4	22,07	9,03	40,9	12,74	5,22	41,0	
40	5	7,80	3,14	40,3	14,84	6,07	40,9	9,37	3,97	42,3	14,68	6,16	42,0	8,74	3,57	40,8	
		Mittelwert : 39,4 %		Mittelwert : 39,7 %		Mittelwert : 41,5 %		Mittelwert : 41,1 %		Mittelwert : 40,9 %		Mittelwert : 40,8 %		Mittelwert : 40,9 %		Gesamtmittelwert : 40,8 %	



Formelschema 2.

Bei gegebener  $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$ -Menge sollte die Austauschrate nach Mechanismus 1 vom Molverhältnis  $\text{C}_3\text{Cl}_6/\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$  unabhängig sein, wenn das Molverhältnis größer als 1 wird. Nach Mechanismus 2 sollte dagegen das auf Hexachlorpropen übertragene  $^{36}\text{Cl}$  entsprechend den statistischen Gewichten der Chloratome mit der Hexachlorpropen-Menge ansteigen. Abbildung 1 zeigt die theoretischen Kurven und die Meßergebnisse, die auf oder oberhalb der theoretischen Kurve 2 liegen, was mit Mechanismus 1 nicht in Übereinstimmung steht. Danach liegt ein Gleichgewicht\* zwischen Addukt 3 und den Komponenten 1 und 2 vor, mit steter Bildung und stetem Zerfall. Dieser Mechanismus steht auch in bester Übereinstimmung mit der Tatsache, daß aus  $\text{C}_3\text{Cl}_6\text{-}^{36}\text{Cl}$  und  $\text{AlCl}_3$  markiertes  $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$  erhalten wird, und zwar wird dabei umso mehr  $^{36}\text{Cl}$  übertragen, je größer das molare Verhältnis  $\text{AlCl}_3/\text{C}_3\text{Cl}_6\text{-}^{36}\text{Cl}$  ist.

### $^{36}\text{Cl}$ -AUSTAUSCH BEI GEGENWART NUCLEOPHILER SAUERSTOFFVERBINDUNGEN.

Für die Adduktbildung ist die Elektronenlücke am  $\text{AlCl}_3$  entscheidend. Besetzung der Elektronenlücke am  $\text{AlCl}_3$  durch einen anderen nucleophilen Partner sollte den diskutierten Mechanismus stören. Wir haben unter diesem

\* Dieses Gleichgewicht haben West und Kwitowski spektroskopisch nachgewiesen. (*J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 5280 (1966), und zwar S. 5281).

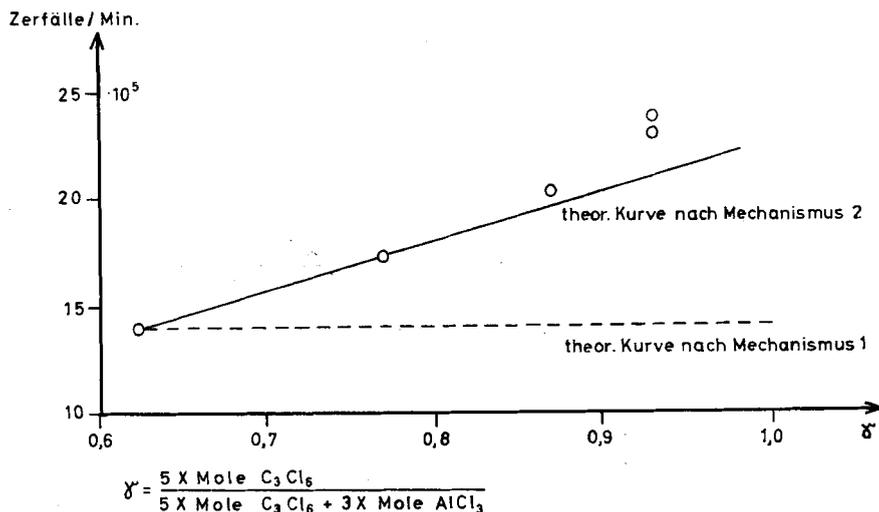


ABB. 1. Theoretische Kurven und Meßpunkte zum Austauschmechanismus; Angaben im Versuchsteil unter 1, 2, 7b, 9b, 9e.

Gesichtspunkt die Austauschversuche bei Gegenwart von Furan, Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran und Dioxan untersucht und in der Tat die erwarteten Abnahmen der Austauschraten mit zunehmenden Mengen Sauerstoffverbindung festgestellt. Die Versuchsergebnisse bringt Tabelle 3.

Auch für die in Tabelle 3 zusammengestellten Versuche gilt der diskutierte Carbeniummechanismus, denn alle Hexachlorpropen- $^{36}\text{Cl}$ -Präparate liefern Trichloracrylsäuren- $^{36}\text{Cl}$  mit jeweils 40% der Molaktivität des zugehörigen Hexachlorpropens- $^{36}\text{Cl}$  (Spalte 6 in Tabelle 3). Die cyclischen Sauerstoffverbindungen bringen unterschiedliche Effekte in bezug auf die Verringerung des Austausches (vergleiche Spalte 3 in Tabelle 3). Wir sehen hier eine Möglichkeit zur Abschätzung der Elektronendonatoreigenschaften.

#### $\text{C}_3\text{Cl}_5^+$ -ION IN DER GASPHASE.

Das in Abbildung 2 gezeigte Massenspektrum des Hexachlorpropens bringt das Hauptsignal für  $\text{C}_3\text{Cl}_5^+$ , womit die energetische Bevorzugung des Carbeniumions 3 auch in der Gasphase manifestiert wird. In der Intensität folgen die etwa gleich starken Signalgruppen für  $\text{CCl}_3^+$  und  $\text{C}_3\text{Cl}_3^+$ . Das  $\text{CCl}_3$ -Fragment entsteht durch Bruch der Einfachbindung zwischen C-2 und C-3 beim Hexachlorpropen. Das  $\text{C}_3\text{Cl}_3$ -Fragment erfordert dagegen den Bruch von mindestens 3 Bindungen. Wir deuten das  $\text{C}_3\text{Cl}_3$ -Fragment als Trichlorcyclopropenium-Ion, dessen energetische Bevorzugung sich damit sogar im Massenspektrum des Hexachlorpropens zeigt.

TABELLE 3. Austauschversuche von Hexachlorpropen (1) mit  $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Gegenwart von Zusätzen; Aktivitäten von Hexachlorpropenen- $^{36}\text{Cl}$  (i) und zugehörigen Trichloracrylsäuren- $^{36}\text{Cl}$  (6).

Angaben im Versuchsteil unter 1, 2, 3, 7b, 8, 9b, 9c, 9d.

1	2	3	4	5	6
Zusatz	Mol Zusatz pro Mol 1	Relative Austausch- rate %	Molaktivität Zerf. · Min. <sup>-1</sup> · Mol <sup>-1</sup>		6/1
			1	6	
Furan	—	100	7,16	2,90	40,4
	0,5 : 1	39,1	2,80	1,13	40,2
	1 : 1	15,3	1,30	0,52	39,7
	2 : 1	9,9	1,23	0,50	40,7
Tetrahydrofuran	—	100	9,35	3,82	40,8
	0,5 : 1	63,2	8,70	3,55	40,8
	1 : 1	26,2	3,27	1,30	39,9
	2 : 1	10,7	1,32	0,52	39,3
Dioxan	—	100	6,00	2,45	40,8
	0,5 : 1	39,3	4,19	1,71	40,8
	1 : 1	28,9	2,99	1,21	40,4
	2 : 1	18,7	1,13	0,46	40,7
Tetrahydropyran	—	100	7,11	2,84	39,9
	0,8 : 1	35,9	1,76	0,69	39,1
	1 : 1	23,6	3,54	1,40	39,5
	1,2 : 1	14,7	2,77	1,14	41,0

Signalgruppen sind nach der Isotopenverteilung (besonders  $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 3 : 1$ ) zu erwarten. Unser Massenspektrum steht mit den Angaben von Fields und Meyerson <sup>(6)</sup> in Übereinstimmung. Allerdings hat unser Hexachlorpropen etwas Hexachloräthan enthalten, das im Massenspektrum durch die Signalgruppe für  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  angezeigt wird (siehe dazu auch im Versuchsteil unter 1). Das  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ -Bruchstück stammt also nicht oder nicht nur vom Hexachlorpropen.

HALOGENAUSTAUSCH BEIM HEXACHLORPROPEN, FÜR DEN DER CARBENIUM-MECHANISMUS NICHT ZUTRIFFT.

Nach Untersuchungen amerikanischer Autoren <sup>(7)</sup> tritt Halogenaustausch zwischen  $\text{AlCl}_3$  und Tetrachlorkohlenstoff und anderen Halogenverbindungen am festen  $\text{AlCl}_3$ -Kristall ein <sup>(8)</sup>. Bei Anwesenheit von festem  $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$

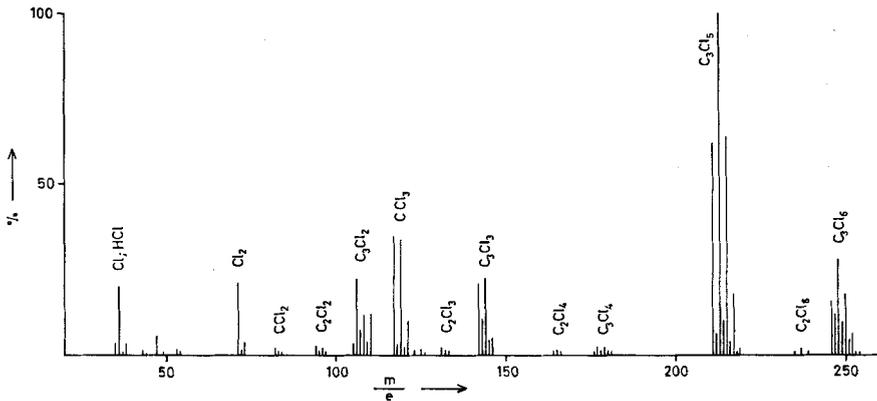


ABB. 2. Massenspektrum von Hexachlorpropen;  
Angaben im Versuchsteil unter 10.

erschien uns danach auch ein Halogenaustausch am Kohlenstoffatom 2 des Hexachlorpropens möglich. Wir haben dazu Hexachlorpropen und  $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$  so kurzzeitig geschüttelt, daß die Zeit zum vollständigen Lösen des Aluminiumchlorids nicht ausreichend war. Die Versuche 1 und 2 in Tabelle 4 bringen die Ergebnisse. Das in Spalte 4 angegebene molare Verhältnis der eingesetzten Mengen  $\text{C}_3\text{Cl}_6$  und  $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$  dient lediglich zur groben Fixierung der Verhältnisse; wir können hier keine Angaben über das wahre molare Verhältnis der reagierenden Partner machen. Erwartungsgemäß fielen bei den Versuchen 1 und 2  $\text{C}_3\text{Cl}_6\text{-}^{36}\text{Cl}$ -Präparate mit sehr geringen Aktivitäten an. Die Präparate lieferten erheblich aktivere Trichloracrylsäuren- $^{36}\text{Cl}$ , als die « Carbeniumtheorie » erwarten ließ. Danach ist ein anderer Mechanismus mit im Spiel gewesen, nach dem bei Versuch 1 mehr ausgetauscht worden ist als bei Versuch 2. Die Befunde lassen sich mit dem Austausch am festen  $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$ -Kristall (siehe oben) erklären: Der Halogenaustausch über das Carbeniumion tritt in Lösung ein. Bei höherer Temperatur ist beim Schütteln sicherlich mehr  $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$  in Lösung gegangen, so daß dann auch mehr Austausch am C-1 und am C-3 des Hexachlorpropens über das Carbeniumion eintritt. In Übereinstimmung damit ist die Abweichung für « 6/1 » (Spalte 7 in Tabelle 4) vom « 40%-Wert » bei Versuch 1 größer als bei Versuch 2.

Abweichungen vom 40%-Wert für « 6/1 » haben wir weiter bei Hexachlorpropen- $^{36}\text{Cl}$ -Präparaten festgestellt, die bei sehr langen Austauschzeiten gewonnen waren. Nach den Versuchen 3-5 in Tabelle 4 nimmt die Abweichung mit abnehmendem Molverhältnis  $\text{C}_3\text{Cl}_6/\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$  zu (Spalten 4 und 7 in Tabelle 4). Dazu ist noch zu sagen, daß bei Versuch 4 und 5 keine klaren Lösungen anfielen. Bei Versuch 5 war einwandfrei ungelöstes Aluminiumchlorid- $^{36}\text{Cl}$  als Bodenkörper vorhanden, so daß hier Parallelen zu Versuch 1 vorhanden sind.

TABELLE 4. Austauschversuche mit Hexachlorpropen (1) und  $\text{AlCl}_3$ - $^{36}\text{Cl}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , die sich nicht allein nach dem Carbeniummechanismus erklären lassen. Aktivitäten von Hexachlorpropenen- $^{36}\text{Cl}$  (1) und zugehörigen Trichloracrylsäuren- $^{36}\text{Cl}$  (6). Angaben im Versuchsteil unter 1, 2, 7b, 8, 9b, 9c.

1	2	3	4	5	6	7
Versuch Nr.	Reaktions-		Mol $\text{C}_6\text{Cl}_6$ pro Mol- $\text{AlCl}_3$ - $^{36}\text{Cl}$ ]	Molaktivität Zerf. $\cdot \text{Min.}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$		6/1
	Zeit Min.	Temp. $^\circ\text{C}$		1	6	
1	1/40	-76	9,3	$1,13 \cdot 10^7$	$0,89 \cdot 10^7$	80
2	1/40	20	9,3	$1,60 \cdot 10^7$	$0,99 \cdot 10^7$	62,0
3	18 950	20	11,0	$10,22 \cdot 10^7$	$4,65 \cdot 10^7$	45,5
4	18 950	20	1,3	$1,55 \cdot 10^7$	$1,15 \cdot 10^7$	74,4
5	18 950	20	0,6	$1,24 \cdot 10^7$	$0,98 \cdot 10^8$	78,8

Merklicher Platzwechsel im Hexachlorpropen- $^{36}\text{Cl}$ , ohne  $\text{AlCl}_3$ , ist nach folgenden Versuchen auszuschließen: Am C-1 und C-3 markiertes Hexachlorpropen- $^{36}\text{Cl}$  eines Ansatzes ist geteilt worden. Wir haben die Hälfte 15 Stunden auf  $140^\circ\text{C}$  erhitzt und anschließend verseift und die andere Hälfte direkt in Trichloracrylsäure- $^{36}\text{Cl}$  überführt. Die « 6/1-Werte » waren 42,1 und 41,3%. Rechnet man nach der Van't Hoff'schen Regel mit einer Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit bei  $10^\circ\text{C}$  Temperaturerhöhung, dann ergibt diese grobe Abschätzung bei der Temperaturerhöhung von  $20^\circ\text{C}$  (Versuch 3-5 in Tabelle 4) auf  $140^\circ\text{C}$  den Faktor  $2^{12}$ ; merklichen Platzwechsel bei  $20^\circ\text{C}$  schließen wir danach aus.

#### WEITERE BEFUNDE.

Unsere Versuche sind nicht bei « absolutem Feuchtigkeitsausschluß » durchgeführt worden. Beim Dosieren und Zusammengeben der Reaktionspartner hatte die Luftfeuchtigkeit kurzzeitig Zutritt. Bei besonders vorsichtigem Arbeiten, d.h. bei weitestgehendem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit (z.B. Apparatur in Abb. 5), waren die Ergebnisse gleich.

Hexachlorpropen- $^{36}\text{Cl}$  mit  $^{36}\text{Cl}$  am C-1 und C-3 fällt auch an, wenn man in eine Lösung von  $\text{AlCl}_3$  und Hexachlorpropen in Methylenechlorid  $\text{HCl}$ - $^{36}\text{Cl}$  einleitet und dann — wie beschrieben — aufarbeitet. Dieses einfachere Verfahren empfiehlt sich zur präparativen Gewinnung von Hexachlorpropen- $^{36}\text{Cl}$ .

Bei allen Versuchen trat praktisch keine Markierung des Methylenechlorids auf.

Weitere Untersuchungen zum Chloraustausch über Chlorcarbeniumstufen sind im Gange.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE.

Temperaturangaben sind nicht korrigiert.

##### 1. Hexachlorpropen (I).

Nach Literaturangaben <sup>(9)</sup> gewonnenes Hexachlorpropen ist über eine 30 cm lange Füllkörperkolonne bei 1 Torr (am Kolonnenkopf) fraktioniert worden. Die Fraktion vom Sdp.<sub>1</sub> 51-52 °C,  $n_D^{20}$  1,7556 wurde für die Austauschversuche benutzt. Das Gaschromatogramm des Präparates zeigte den Hauptpeak mit 96 Flächenprozent <sup>(10)</sup>. Das so gereinigte I enthält Hexachloräthan, das sich im Massenspektrum zeigt (siehe Abbildung 2) und das Herr Dipl.-Chem. Khalaf jetzt auch gaschromatographisch nachgewiesen hat. Der angegebene Siedepunkt ist ein Richtwert, da der Druckabfall in der Kolonne unberücksichtigt ist; uns interessierten nur konstant siedende Fraktionen.

Daten zur Gaschromatographie :

Perkin-Elmer F 6, mit Flammenionisationsdetektor, 2 m Säule mit 5% Silicongummi SE 52 auf Celite 60-100 mesh, 150 °C Säulentemperatur, Einspritzblocktemperatur 140 °C.

##### 2. Dichlormethan.

Fa. Merck, p.a., 99,5% gaschromatographisch rein, Sdp. 39-40,5 °C,  $n_D^{20}$  1,4240-1,4248 (Herstellerangaben).

##### 3. Sauerstoffhaltige Zusätze für die Austauschversuche.

Die physikalischen Daten der folgenden Präparate beziehen sich auf die von uns kurz vor den Versuchen über Natrium destillierten Substanzen.

*Furan* : Fa. Fluka, purum; Sdp. 31-33 °C,  $n_D^{20}$  1,4212.

*Tetrahydrofuran* : Fa. Riedel de Haen; Sdp. 64-65 °C,  $n_D^{20}$  1,4076.

*Dioxan* : Fa. Merck, p.a.; Sdp. 100-101 °C,  $n_D^{20}$  1,4218.

*Tetrahydropyran* : Fa. Fluka, purum; Sdp. 87-89 °C,  $n_D^{20}$  1,4210.

##### 4. Markierte Präparate.

$^{36}\text{Cl}$  haben wir vom Radiochemical Centre, Amersham, England, als wäßrige  $\text{NaCl}$ - $^{36}\text{Cl}$ -Lösung und als sublimiertes  $\text{AlCl}_3$ - $^{36}\text{Cl}$  in Ampullen bezogen.  $\text{AlCl}_3$ - $^{36}\text{Cl}$  ist auch vom  $\text{NaCl}$ - $^{36}\text{Cl}$  ausgehend gewonnen worden.



bei 10 Versuchen : 6,5 bis 7,2 g  $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$ . Beim Experiment nicht umgesetztes  $\text{HCl-}^{36}\text{Cl}$  wird in W'' aufgefangen. Nach vorsichtiger Neutralisation mit  $\text{HCl}$  wird die angefallene  $\text{NaCl-}^{36}\text{Cl}$ -Lösung für die nächste Charge mitverwendet.

6. Verdünnung von  $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$  mit inaktivem  $\text{AlCl}_3$ .

a) An die handelsübliche  $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$ -Ampulle (A in Abb. 4) wird ein NS 14,5 angeschmolzen. Man bestimmt das Gewicht der Ampulle mit Schliff und Stopfen. Der Stopfen wird im Exsikkator aufbewahrt. Inaktives  $\text{AlCl}_3$  wird mit der Apparatur in Abbildung 4 auf die Ampulle sublimiert.

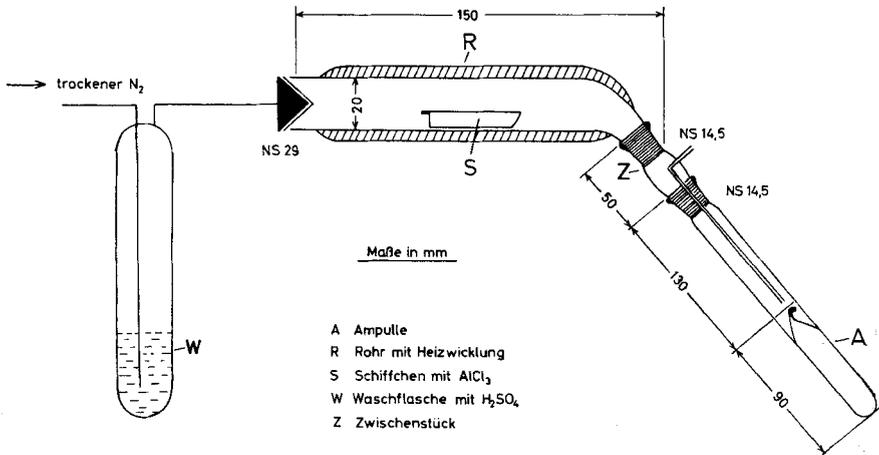


ABB. 4. Sublimationsapparatur.

b) Dazu wird über das Zwischenstück Z (mit Gasaustrittsrohr) mit dem heizbaren Supremaxrohr R verbunden. Man spült mit trockenem Stickstoff aus, entfernt die Waschflasche W, führt in der Glovebox das Schiffchen S mit inaktivem  $\text{AlCl}_3$  ein und setzt die Waschflasche wieder an. Dann wird mit Stickstoff gespült und auf 450-470 °C aufgeheizt.  $\text{AlCl}_3$  sublimiert auf die Ampulle A. Bei angestelltem Stickstoffstrom wird die Ampulle schnell entfernt und durch die nächste ersetzt. Die Ampulle mit aufsublimiertem  $\text{AlCl}_3$  verschließt man sofort mit dem zugehörigen Schliffstopfen und bestimmt dann die einsublimierte Menge durch Wägung. Mit einer Schiffchenfüllung haben wir 4 Portionen (je 0,5 g)  $\text{AlCl}_3$  einsublimiert.

7. Austauschversuche zu den Tabellen 2, 3, 4; Hexachlorpropen- $^{36}\text{Cl}$ .

α)  $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$  aus der Ampulle.

Die  $\text{AlCl}_3$ -Menge ist bei Verwendung von Ampullen durch Angaben des Herstellers und durch die aufsublimierte  $\text{AlCl}_3$ -Menge gegeben (siehe unter 6).

β) *Selbsthergestelltes  $\text{AlCl}_3$ - $^{36}\text{Cl}$* .

Wir haben in der Glovebox in trockener Stickstoffatmosphäre jeweils etwa 0,5 g  $\text{AlCl}_3$ - $^{36}\text{Cl}$  in 2 ml Probengläschen mit NS 10 eingefüllt (siehe unter 5). Die Gewichtsbestimmung erfolgte durch Differenzwägung.

Zu den nach α) oder β) eingewogenen Mengen  $\text{AlCl}_3$  errechnet man die Mengen Hexachlorpropen, Dichlormethan und gegebenenfalls an sauerstoffhaltigen Zusätzen, die für die in den Tabellen angegebenen Molverhältnisse notwendig sind. Die Hexachlorpropeneinwaagen liegen für die Versuche zu Tabelle 3 bei 3–4 g; die Einwaagegenauigkeit liegt bei 0,005 g. Wegen der Flüchtigkeit läßt sich Methylenchlorid (ca. 30 g) höchstens auf 0,1 g genau einwiegen, das gleiche gilt für die sauerstoffhaltigen Zusätze (1 bis 4 g).

a) *Austausch mit  $\text{AlCl}_3$ - $^{36}\text{Cl}$  aus der Ampulle (nach α), Versuche zu Tabelle 2.*

*Bedingungen beim Austausch* : 9,3 Mol  $\text{C}_3\text{Cl}_6$  pro Mol  $\text{AlCl}_3$ - $^{36}\text{Cl}$ ; 11 Mol  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pro Mol  $\text{C}_3\text{Cl}_6$ .

2/3 der Dichlormethanmenge wird direkt mit Hexachlorpropen im Erlenmeyer vermischt, mit dem Rest wird nachgespült. Die Austauschapparatur zeigt Abbildung 5. Ohne Ampulle ist der NS 14,5 durch eine Schliffkappe verschlossen, bei hochgezogenem Stempel St füllt man dann die organischen Komponenten durch den NS 19 in das Reaktionsgefäß RG ein. Man setzt die Schliffkappe SK auf den NS 19, spült kurz mit Stickstoff und verschließt bei den Versuchen bei Zimmertemperatur die Hähne H' und H''; bei den anderen Temperaturen wird SK durch ein Trockenrohr, bei den Versuchen bei 40° C durch einen Intensivkühler mit Trockenrohr ersetzt, Man setzt die Ampulle schnell an, temperiert Reaktionsgefäß RG und Ampulle A (nicht NS 14,5) 15 Minuten im Thermostaten, stellt die Apparatur kurzzeitig auf eine weiche Unterlage und zerstört die Sollbruchstelle durch Herabdrücken des Stempels St. Dann wird die Anordnung sofort wieder in den Thermostaten gebracht. Durch mehrfaches Hin- und Herbewegen spült man das  $\text{AlCl}_3$  in das Reaktionsgefäß RG und läßt dann für die Reaktionszeit im Thermostaten, wobei von Zeit zu Zeit umgeschüttelt wird.

Bei Versuchen über 0 °C wird die Reaktion mit Wasser, bei Versuchen unter 0 °C mit Wasser/Äthanol (1 : 1) unterbrochen, die durch den NS 19 aus der Pipette zugegeben werden. Man gibt die Reaktionsmischung in einen Scheidetrichter und spült mit Methylenchlorid, dann mit Wasser und nochmals mit Methylenchlorid nach. Bei Verwendung von Wasser/Äthanol wird die organische Phase mehrfach mit Wasser extrahiert. Man trocknet die organische Phase über Nacht mit Natriumsulfat, filtriert, treibt Methylenchlorid auf dem Wasserbad ab und destilliert den Rückstand im 1 Torr-Vakuum. Bei unseren Versuchen fielen 6 bis 7 g Destillat an.

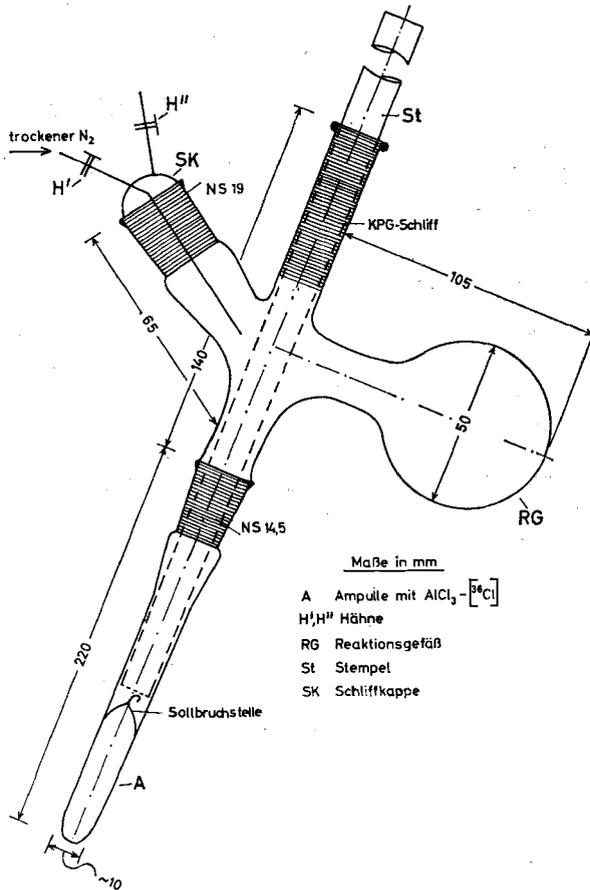


ABB. 5. Apparatur für Austauschversuche.

b) *Austausch mit selbsthergestelltem  $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$  (nach  $\beta$ ), Versuche zu Abbildung 1, Tabelle 3 und 4 und weitere Austauschversuche.*

Austauschbedingungen der Versuche zu Abbildung 1 : 1, 2, 4, 8 Mol  $\text{C}_3\text{Cl}_6$  pro Mol  $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$ ; 11 Mol  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pro Mol  $\text{C}_3\text{Cl}_6$ ; 1440 Min.; 20 °C; halber Ansatz von 7 $\beta$ ).

Austauschbedingungen der Versuche in Tabelle 3 : 9 Mol  $\text{C}_3\text{Cl}_6$  pro Mol  $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$ ; 11 Mol  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pro Mol  $\text{C}_3\text{Cl}_6$ ; 10 Min.; 20 °C; halber Ansatz von 7 $\beta$ ).

Austauschbedingungen der Versuche in Tabelle 4 : 11 Mol  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pro Mol  $\text{C}_3\text{Cl}_6$ .

Der Austausch wird im 50 ml Kolben mit Trockenrohr (NS 29) durchgeführt. Hexachlorpropen, Methylenchlorid und gegebenenfalls der Zusatz

werden direkt eingewogen. Jeweils 4 Kolben werden in ein Gestell eingebaut und dann in den Thermostaten gesetzt. Nach Temperatenausgleich (15 Minuten) gibt man  $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$  im Probegläschen hinzu, indem man schnell öffnet, Glas mit Stopfen in den Kolben gibt und dann sofort wieder mit dem Trockenrohr verschließt. Während der Reaktion wird regelmäßig geschüttelt. Die Unterbrechung der Reaktion und die Aufarbeitung der Mischung erfolgen wie bei *a*) beschrieben.

#### 8. Trichloracrylsäure- $^{36}\text{Cl}$ .

5 g Hexachlorpropen- $^{36}\text{Cl}$  werden mit 12 ml konz. Schwefelsäure 3 Stunden auf 130 °C am Rückflußkühler erhitzt. Man gibt die Mischung in 50 ml Eiswasser, äthert aus (1 × 50, 2 × 20 ml), trocknet die vereinigten ätherischen Extrakte mit Natriumsulfat, filtriert und treibt den Äther ab. Der Rückstand wird aus einem kleinen Herzkolben ohne Wasserkühler im Vakuum destilliert. Die Trichloracrylsäure- $^{36}\text{Cl}$  kristallisiert im absteigenden Rohr. Sdp.<sub>1</sub> 92 °C, Ausbeute 3,0 bis 3,6 g; zur Aktivitätsbestimmung wird aus 20 ml Normalbenzin umkristallisiert.

#### 9. Radioaktivitätsbestimmungen.

Die Methoden sind früher beschrieben worden <sup>(1)</sup>.

##### a) Geiger-Müller-Flüssigkeitszählrohr.

Die verwendeten Lösungsmittel bringt Tabelle 2; Meßvorschriften für *I* und *6* siehe Literatur <sup>(1)</sup>, und zwar Seite 188.

##### b) Flüssigkeitsscintillationstechnik.

Meßvorschriften für *I* und *6* siehe Literatur <sup>(1)</sup>, und zwar Seite 193.

Scintillatorsystem für alle Versuche : 5,00 g PPO + 0,30 g POPOP werden in 330 ml 96 proz. Alkohol gelöst und mit Toluol auf 1 000 ml aufgefüllt (siehe Literatur <sup>(1)</sup>), und zwar Seite 191).

##### c) Molaktivität.

Aus der Impulsrate nach *a*) oder der Zerfallsrate nach *b*) errechnen wir die spezifischen Werte und dann durch Multiplikation mit der Molmasse die entsprechenden Werte pro Mol.

$$6/I = \frac{\text{Molaktivität } 6}{\text{Molaktivität } I} \times 100.$$

##### d) Weitere Angaben zu Tabelle 3.

Die abschließende Destillation lieferte *a* g aktives Destillat, das in allen Fällen mit 3 g inaktivem Hexachlorpropen verdünnt worden ist, um größere

Mengen für die Umsetzung zur Trichloracrylsäure- $^{36}\text{Cl}$ ] zu haben. Die spez. Aktivität des verdünnten  $\text{C}_3\text{Cl}_6$ - $^{36}\text{Cl}$ ] ist  $A'_{\text{spez}}$ .

$A'_{\text{spez}}$  · Molmasse von Hexachlorpropen

ergibt die in Spalte 4 angegebenen Molaktivitäten; Spalte 5 enthält die Molaktivitäten der zugehörigen Trichloracrylsäuren- $^{36}\text{Cl}$ ].

Die spez. Aktivität der  $a$  g Destillat ist  $A_{\text{spez}}$  :

$$A_{\text{spez}} = A'_{\text{spez}} \cdot \frac{a + 3}{a}$$

Relative Austauschrate : Die  $A_{\text{spez}}$ -Werte sind jeweils auf den  $A_{\text{spez}}$ -Wert des Versuches ohne Zusatz bezogen worden.

e) *Weitere Angaben zu Abbildung 1.*

Die Ordinaten werte der Meßpunkte sind das Produkt aus spez. Aktivität und Einwaage Hexachlorpropen; bezogen auf gleiche Menge  $\text{AlCl}_3$ - $^{36}\text{Cl}$ ].

10. *Angaben zur Massenspektrometrie (Abb. 2).*

CH-4-Gerät der Fa. Atlas MAT Bremen, Einlassteil 150 °C, Ionenquelle 250 °C, Elektronenenergie 70 eV.

Wir haben bei unserem Gerät zwischen Verstärker und Schreiber ein Potentiometer gesetzt, das es erlaubt, das größte Signal auf 100 Teilstriche einzustellen. Das Spektrum wird dann relativ dazu geschrieben.

Den Anstoß zu den Untersuchungen über den Carbeniummechanismus hat die Diskussion beim Habilitationsvortrag des einen von uns (Boberg) mit Prof. Dr. W. Theilacker gegeben. Ich (Boberg) danke Herrn Prof. Dr. Theilacker auch für weitere Diskussionen. Unser besonderer Dank gilt dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung für die großzügige Förderung unserer Untersuchungen.

#### LITERATURVERZEICHNIS

1. I. Mitteilung : KIRCHHOFF, K., BOBERG, F. und SCHULTZE, G. R. — *J. Labelled Compounds*, **3** : 184-195 (1967).
2. Siehe dazu folgende Artikel in OLAH, G. A. — *Friedel-Crafts and Related Reactions*. Interscience Publishers, New York : BAAZ, M. und GUTMANN, V., **1** : 367 (1963); OLAH, G. A. und MEYER, M. W., **1** : 623 (1963); COOK, D., **1** : 767 (1963); DRAHOWZAL, F. A., **2** : 417 (1964); JENSEN, F. R., und G. GOLDMAN, **3** : 1003 (1964).  
Über den Einfluß des Lösungsmittels bei der Polarisierung von Säurechloriden mittels  $\text{AlCl}_3$  siehe kürzlich auch MICHEL, J. und HENRY-BASCH, E., *C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci.*, **262 C** : 1387 (1966).
3. GREENWOOD, N. N. und WADE, K. (2). — **1** : 569 (1963) und zwar S. 587.
4. Tobey, St. W. und WEST, R. — *J. Amer. chem. Soc.*, **88** : 2478, 2481 (1966); WEST, R., SADO, A. und TOBEY, St. W. — *J. Amer. chem. Soc.*, **88** : 2488 (1966).
5. PRINS, H. J. — *Recueil Trav. chim. Pays-Bas*, **51** : 1065 (1932).
6. FIELDS, E. K. und MEYERSON, S. — *J. org. Chemistry*, **28** : 1915 (1963).

7. WALLACE, C. H. und WILLARD, J. E. — *J. Amer. chem. Soc.*, **72** : 5275 (1950); BLAU, M. und WILLARD, J. E. — *J. Amer. chem. Soc.*, **73** : 442 (1951).
8. Zum Halogenaustausch bei organischen Verbindungen mit  $\text{AlCl}_3$ , siehe weiter FAIRBROTHER, F., *J. chem. Soc.*, **1937** : 503; PEARCE, G. W. und KRAUSE, S., *J. Amer. chem. Soc.*, **79** : 271 (1957); LIESER, K. H. und ELIAS, H., *Naturwissenschaften*, **46** : 143 (1959).
9. BOBERG, F. — *Liebigs Ann. Chem.*, **679** : 109 (1964), und zwar S. 115.
10. Siehe dazu JOVANOVIC, J., BOBERG, F. und SCHULTZE, G. R. — *Liebigs Ann. Chem.*, **696** : 55 (1966) und zwar S. 61.
11. BOMMER, H. in BRAUER, G. — *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*. Enke-Verlag, Stuttgart, 1954, S. 610; siehe auch SIKLOS, P., WIESNER, L. und WAGNER, A. *Atomstrahlung in Medizin und Technik*, zweite wissenschaftlich technische Tagung des Deutschen Atomforums E. V. Bonn, Verlag Karl Thieme KG, München, 1964.