

Chlorisotopenaustausch bei organischen Verbindungen, II ⁽¹⁾

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}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}Cl -atoms within the labelled hexachloropropenes was determined by converting the chloroolefine into trichloro-acrylicacid- ^{36}Cl .

The experimental part furnishes information regarding the preparation of $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$, hexachloropropene- ^{36}Cl , trichloro-acrylicacid- ^{36}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}Cl untersucht worden. Austausch ist in 1-, 2- und in 3-Stellung am Chlorolefin möglich, entscheidend sind die Reaktionsbedingungen :

1) In Methylenechlorid tritt in homogener Lösung der Austausch in 1- und in 3-Stellung ein. Diese Reaktion verläuft nach einem Carbeniummechanismus, der näher diskutiert wird. In Übereinstimmung mit den gebrachten Vorstellungen wird der Austausch durch Elektronendonatoren behindert. Erste Untersuchungen hierzu mit Furan, Tetrahydrofuran, Dioxan und Tetrahydropyran werden mitgeteilt. Die energetische Bevorzugung des Carbeniumions zeigt sich auch im Massenspektrum.

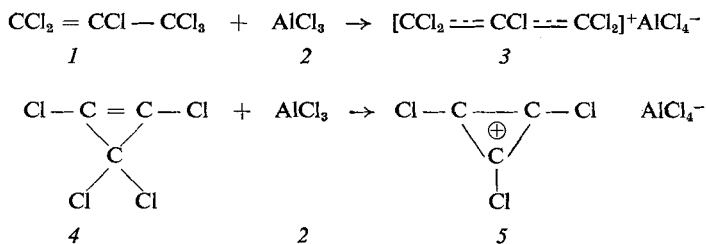
2) Am festen Aluminiumchloridkristall wird auch das Chlor am Kohlenstoffatom 2 des Chlorolefins ausgetauscht.

Bei markierten Hexachlorpropenen wird die Stellung des ^{36}Cl durch Überführung des Chlorolefins- ^{36}Cl in Trichloracrylsäure- ^{36}Cl festgelegt.

Der Versuchssteil enthält Angaben zur Herstellung von AlCl_3 - ^{36}Cl , Hexachlorpropen- ^{36}Cl , Trichloracrylsäure- ^{36}Cl . Die Apparatur zur Gewinnung von AlCl_3 - ^{36}Cl aus Aluminium und HCl - ^{36}Cl wird näher beschrieben. Aktivitäten sind mit der Flüssigkeitsscintillations-Methode und dem Geiger-Müller-Flüssigkeitszählrohr bestimmt worden.

Aluminiumchlorid bewirkt bei organischen Halogenverbindungen eine Polarisation, die bei Chlorverbindungen im Grenzfall zum Carbenium- und AlCl_4^- -Ion führt ^(2, 3).

St. W. Tobey, R. West und A. Sado ⁽⁴⁾ haben über das Addukt aus Perchlorcyclopropen und AlCl_3 Befunde für die Formulierung 5 gegeben. Das Perchlorcyclopropenium-Ion ist als quasiaromatisches 2π -System ausgezeichnet. Wir haben uns gefragt, ob für das von Prins ⁽⁵⁾ beschriebene 1 : 1 — Addukt aus Hexachlorpropen und AlCl_3 Formulierung 3 zutreffend ist, ob also vergleichbares Verhalten beim perchlorierten cyclischen C_3 -Olefin 4 und beim perchlorierten offenen C_3 -Olefin 1 auftritt, indem jeweils die höchstmögliche Delokalisierung der positiven Ladung erreicht wird *).



* Anmerkung bei der Korrektur : Inzwischen sind uns IR-spektroskopische Befunde zum symm. Carbeniumion 3 bekannt geworden; siehe Anmerkung S. 6.

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 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 C₁- und C₂-Chlorverbindungen (CCl_4 , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , C_2Cl_6 , C_2Cl_4 , C_2HCl_3) und beim Heptachlorpropan.

Die Stellung der ^{36}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 :

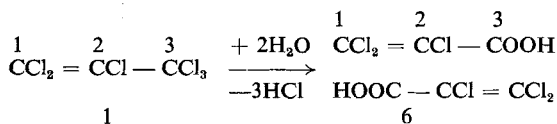
- Die CCl_3 -Gruppe von 1 wird zur COOH -Gruppe bei 6. Das bedeutet, es werden 3 Cl-Atome der CCl_3 -Gruppe entfernt.
- Die Reaktion von 1 zu 6 verläuft über eine symmetrische Zwischenstufe mit gleichwertigem C-1 und C-3. Das bedeutet, es werden insgesamt 3 Cl-Atome von der CCl_3 - und der CCl_2 -Gruppe entfernt *).

Primär tritt nach a) oder b) ein Cl-Atom der CCl_3 -Gruppe aus; dann sind die in Tabelle 1 zusammengestellten Fälle zu diskutieren.

C-Atome mit ^{36}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}Cl (6), hergestellt aus markierten Hexachlorpropenen- ^{36}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}Cl] (6) in Tabelle 2 besitzen jeweils 40% der Aktivität der zugehörigen Hexachlorpropene-[^{36}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°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.

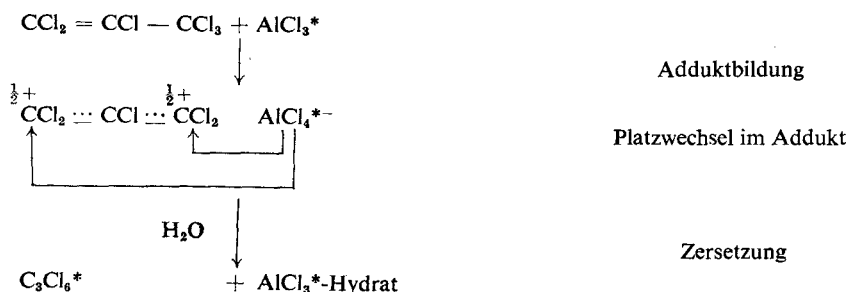
AUSTAUSCHMECHANISMUS.

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 C_3Cl_5^+ -Ion und dem dazugehörigen AlCl_4^- -Ion bestehen. Platzwechsel tritt im Addukt ein, ^{36}Cl verteilt sich dabei auf C_3Cl_5^+ und 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}Cl auf das Hexachlorpropen-[^{36}Cl]-Molekül und AlCl_3 -[^{36}Cl]-Molekül wie 5/3 zu erwarten. Formelschema 1 bringt die Verhältnisse.

2) Das Addukt wird gebildet, aber die Wechselwirkung zwischen dem C_3Cl_5^+ -Ion und dem dazugehörigen AlCl_4^- -Ion besteht nur vorübergehend. Das Addukt zerfällt wieder in die Komponenten C_3Cl_6 und AlCl_3 . Dann kann neue Adduktbildung erfolgen, wobei höchstwahrscheinlich AlCl_3 mit einem anderen C_3Cl_6 -Molekül zusammentritt. Übertragung des ^{36}Cl vom AlCl_3 -[^{36}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.



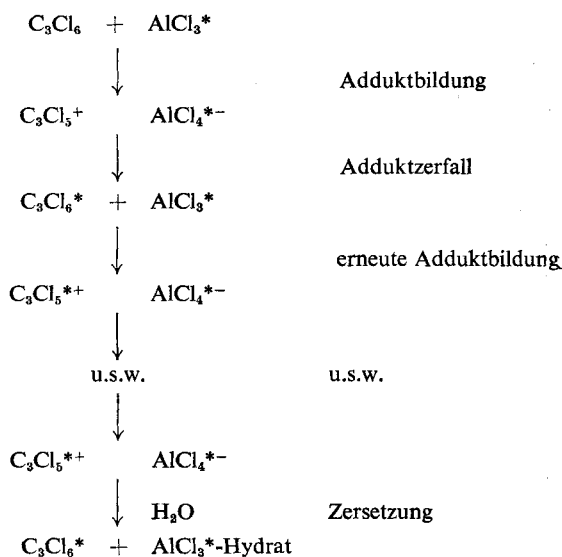
Formelschema 1.

TABELLE 2. Austauschversuche von Hexachlorpropen (I) mit $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$ in CH_2Cl_2 .

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

Reaktions- bedingungen	Scintillation		Flüssigkeitszählrohr													
	Temp. °C	Zeit Min.	in Benzol		in Tetrachlorkohlenstoff		in Toluol		in Hexachlorpropen							
			Zerf. · Min. ⁻¹ · Mol ⁻¹	%	Imp. · Min. ⁻¹ · Mol ⁻¹	%	Imp. · Min. ⁻¹ · Mol ⁻¹	%	Imp. · Min. ⁻¹ · Mol ⁻¹	%	Imp. · Min. ⁻¹ · Mol ⁻¹	%				
		1	6	6/1	1	6	6/1	1	6	6/1	1	6	6/1			
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%		
		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}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 AlCl_3 markiertes $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$ erhalten wird, und zwar wird dabei umso mehr ^{36}Cl übertragen, je größer das molare Verhältnis $\text{AlCl}_3/\text{C}_3\text{Cl}_6\text{-}^{36}\text{Cl}$ ist.

^{36}Cl -AUSTAUSCH BEI GEGENWART NUCLEOPHILER SAUERSTOFFVERBINDUNGEN.

Für die Adduktbildung ist die Elektronenlücke am AlCl_3 entscheidend. Besetzung der Elektronenlücke am 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).

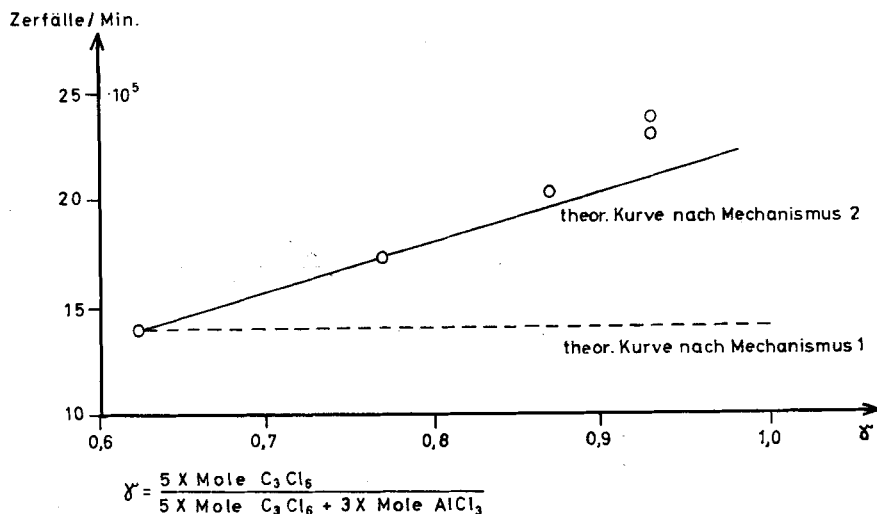


ABB. 1. Theoretische Kurven und Meßpunkte zum Austauschmechanismus; Angaben im Versuchsteil unter 1, 2, 7b, 9b, 9e.

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}Cl -Präparate liefern Trichloracrylsäuren- ^{36}Cl mit jeweils 40% der Molaktivität des zugehörigen Hexachlorpropens- ^{36}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.

C_3Cl_5^+ -ION IN DER GASPHASE.

Das in Abbildung 2 gezeigte Massenspektrum des Hexachlorpropens bringt das Hauptsignal für C_3Cl_5^+ , womit die energetische Bevorzugung des Carbeniumions 3 auch in der Gasphase manifestiert wird. In der Intensität folgen die etwa gleich starken Signalgruppen für CCl_3^+ und C_3Cl_3^+ . Das CCl_3 -Fragment entsteht durch Bruch der Einfachbindung zwischen C-2 und C-3 beim Hexachlorpropen. Das C_3Cl_3 -Fragment erfordert dagegen den Bruch von mindestens 3 Bindungen. Wir deuten das C_3Cl_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 CH_2Cl_2 bei Gegenwart von Zusätzen; Aktivitäten von Hexachlorpropenen- ^{36}Cl (i) und zugehörigen Trichloracrylsäuren- ^{36}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. ⁻¹ · Mol ⁻¹		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 ⁽⁶⁾ in Übereinstimmung. Allerdings hat unser Hexachlorpropen etwas Hexachloräthan enthalten, das im Massenspektrum durch die Signalgruppe für C_2Cl_6 angezeigt wird (siehe dazu auch im Versuchsteil unter 1). Das C_2Cl_6 -Bruchstück stammt also nicht oder nicht nur vom Hexachlorpropen.

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

Nach Untersuchungen amerikanischer Autoren ⁽⁷⁾ tritt Halogenaustausch zwischen AlCl_3 und Tetrachlorkohlenstoff und anderen Halogenverbindungen am festen AlCl_3 -Kristall ein ⁽⁸⁾. Bei Anwesenheit von festem $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$

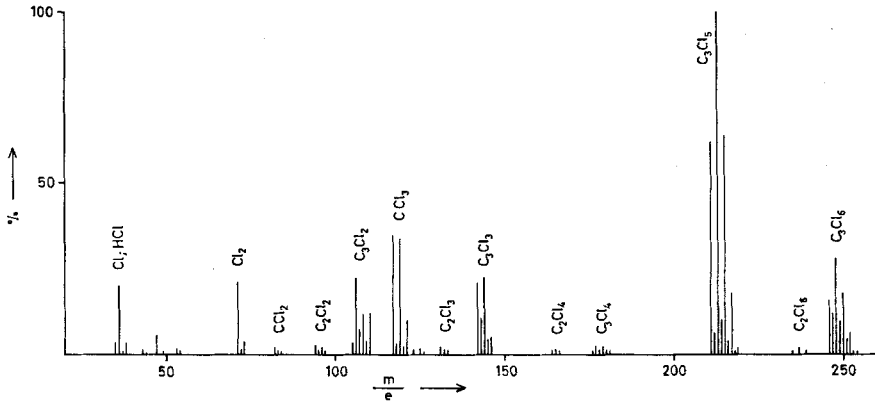


ABB. 2. Massenspektrum von Hexachlorpropen;
Angaben im Versuchsteil unter 10.

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 C_3Cl_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}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}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}Cl als Bodenkörper vorhanden, so daß hier Parallelen zu Versuch 1 vorhanden sind.

TABELLE 4. Austauschversuche mit Hexachlorpropen (1) und AlCl_3 - ^{36}Cl in CH_2Cl_2 , die sich nicht allein nach dem Carbeniummechanismus erklären lassen. Aktivitäten von Hexachlorpropenen- ^{36}Cl (1) und zugehörigen Trichloracrylsäuren- ^{36}Cl (6). Angaben im Versuchsteil unter 1, 2, 7b, 8, 9b, 9c.

1	2	3	4	5	6	7
Versuch Nr.	Reaktions-		Mol C_6Cl_6 pro Mol- AlCl_3 - ^{36}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}Cl , ohne AlCl_3 , ist nach folgenden Versuchen auszuschließen: Am C-1 und C-3 markiertes Hexachlorpropen- ^{36}Cl eines Ansatzes ist geteilt worden. Wir haben die Hälfte 15 Stunden auf 140°C erhitzt und anschließend verseift und die andere Hälfte direkt in Trichloracrylsäure- ^{36}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°C Temperaturerhöhung, dann ergibt diese grobe Abschätzung bei der Temperaturerhöhung von 20°C (Versuch 3-5 in Tabelle 4) auf 140°C den Faktor 2^{12} ; merklichen Platzwechsel bei 20°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}Cl mit ^{36}Cl am C-1 und C-3 fällt auch an, wenn man in eine Lösung von AlCl_3 und Hexachlorpropen in Methylenechlorid HCl - ^{36}Cl einleitet und dann — wie beschrieben — aufarbeitet. Dieses einfachere Verfahren empfiehlt sich zur präparativen Gewinnung von Hexachlorpropen- ^{36}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 ⁽⁹⁾ gewonnenes Hexachlorpropen ist über eine 30 cm lange Füllkörperkolonne bei 1 Torr (am Kolonnenkopf) fraktioniert worden. Die Fraktion vom Sdp.₁ 51-52 °C, n_{D}^{20} 1,7556 wurde für die Austauschversuche benutzt. Das Gaschromatogramm des Präparates zeigte den Hauptpeak mit 96 Flächenprozent ⁽¹⁰⁾. 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}Cl haben wir vom Radiochemical Centre, Amersham, England, als wäßrige NaCl - ^{36}Cl -Lösung und als sublimiertes AlCl_3 - ^{36}Cl in Ampullen bezogen. AlCl_3 - ^{36}Cl ist auch vom NaCl - ^{36}Cl ausgehend gewonnen worden.

5. Aluminiumchlorid- ^{36}Cl .

Die Gewinnung von $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$ aus $\text{AgCl-}^{36}\text{Cl}$ und Aluminium ist in der Literatur ⁽⁷⁾ beschrieben. Wir haben $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$ auf dem für das inaktive Präparat üblichen Wege ⁽¹¹⁾ aus Aluminium und $\text{HCl-}^{36}\text{Cl}$ in der in Abbildung 3 beschriebenen Apparatur hergestellt: Der Kolben K mit Tropftrichter T und Gasaustrittsrohr enthält 100 ml konz. H_2SO_4 . Das Ablaufrohr des Tropftrichters T (Kapillarrohr mit 0,8 mm Innendurchmesser) reicht unter die Oberfläche der Schwefelsäure. Im elektrisch geheizten Reaktionsrohr R aus Supremaxglas befinden sich im Schiffchen S 11 g mit 10 proz. Salzsäure gewaschener Aluminiumgries. Die Waschflasche W' enthält konz. H_2SO_4 , die Waschflasche W'' 75 ml 30 proz. Natronlauge. Man spült die Apparatur mit Stickstoff und heizt dabei das Reaktionsrohr auf 450-470 °C auf (Heizstrom für den Ofen geeicht). Dann gibt man in den Tropftrichter T 30 ml NaCl-Lösung, bereitet aus 25 ml gesättigter inaktiver NaCl-Lösung + 0,5 ml NaCl- ^{36}Cl -Lösung mit 15 μC + 5 ml Wasser. Man läßt die Kochsalzlösung langsam in die Schwefelsäure in K einlaufen, so daß ein gleichmäßiger Gasstrom erzeugt wird. In T herrscht geringer Überdruck, der durch die Höhe des Quecksilbers beim Druckbegrenzer Dr reguliert werden kann. $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$ sublimiert in die wassergekühlte Vorlage V. Es setzt sich aber auch am NS 29 und NS 14,5 des Reaktionsrohres ab und wird von dort mit fächernder Flamme in die Vorlage V getrieben. Nachdem die NaCl-Lösung zugelaufen ist, spült man noch 15 Minuten mit Stickstoff, schließt den Hahn H, nimmt die Vorlage ab und verschließt sie schnell durch einen Schliffstopfen. Das Wasser wird aus dem Kühlmantel entfernt (Durchleiten von Luft), bevor man das $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$ in einer Glovebox in das Vorratsgefäß umfüllt. Ausbeuten

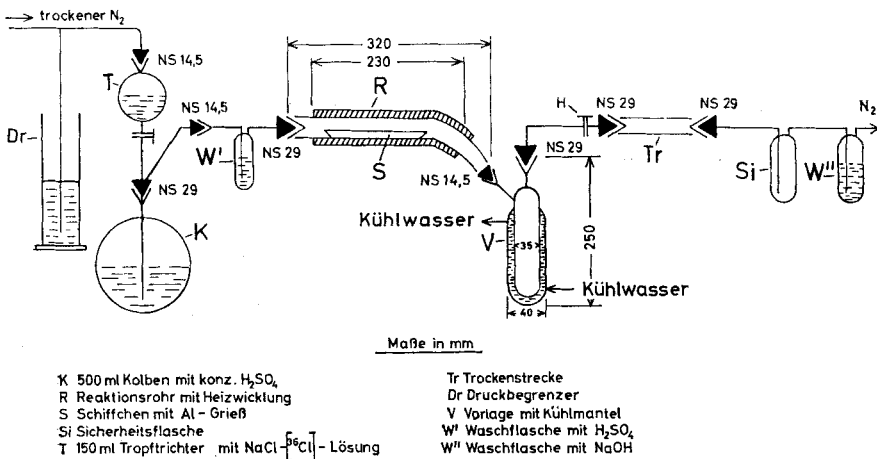


ABB. 3. Apparatur für $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$ -Herstellung.

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 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 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 AlCl_3 wird mit der Apparatur in Abbildung 4 auf die Ampulle sublimiert.

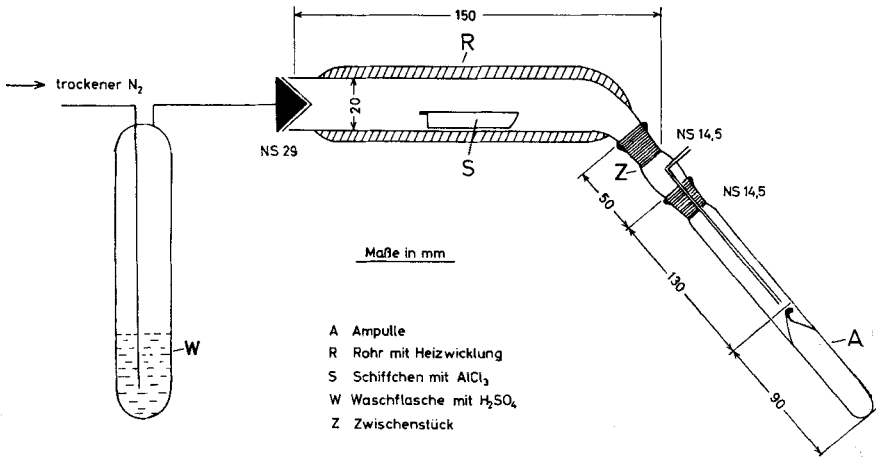


ABB. 4. Sublimationsapparatur.

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 AlCl_3 ein und setzt die Waschflasche wieder an. Dann wird mit Stickstoff gespült und auf 450-470 °C aufgeheizt. AlCl_3 sublimiert auf die Ampulle A. Bei angestelltem Stickstoffstrom wird die Ampulle schnell entfernt und durch die nächste ersetzt. Die Ampulle mit aufsublimiertem 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) AlCl_3 einsublimiert.

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

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

Die AlCl_3 -Menge ist bei Verwendung von Ampullen durch Angaben des Herstellers und durch die aufsublimierte AlCl_3 -Menge gegeben (siehe unter 6).

β) *Selbsthergestelltes AlCl_3 - ^{36}Cl* .

Wir haben in der Glovebox in trockener Stickstoffatmosphäre jeweils etwa 0,5 g AlCl_3 - ^{36}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 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 AlCl_3 - ^{36}Cl aus der Ampulle (nach α), Versuche zu Tabelle 2.*

Bedingungen beim Austausch : 9,3 Mol C_3Cl_6 pro Mol AlCl_3 - ^{36}Cl ; 11 Mol CH_2Cl_2 pro Mol C_3Cl_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 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.

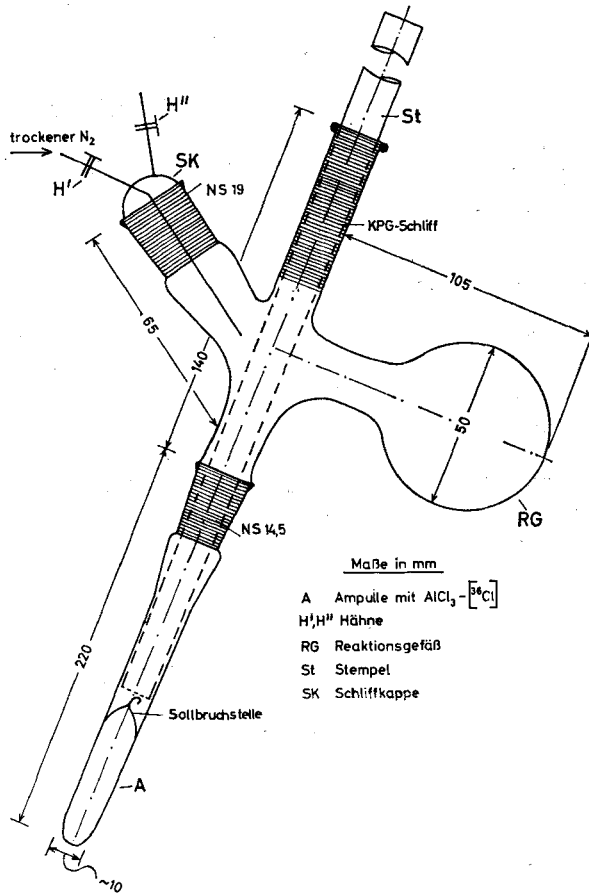


ABB. 5. Apparatur für Austauschversuche.

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

Austauschbedingungen der Versuche zu Abbildung 1 : 1, 2, 4, 8 Mol C_3Cl_6 pro Mol $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$; 11 Mol CH_2Cl_2 pro Mol C_3Cl_6 ; 1440 Min.; 20 °C; halber Ansatz von 7 β).

Austauschbedingungen der Versuche in Tabelle 3 : 9 Mol C_3Cl_6 pro Mol $\text{AlCl}_3\text{-}^{36}\text{Cl}$; 11 Mol CH_2Cl_2 pro Mol C_3Cl_6 ; 10 Min.; 20 °C; halber Ansatz von 7 β).

Austauschbedingungen der Versuche in Tabelle 4 : 11 Mol CH_2Cl_2 pro Mol C_3Cl_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 AlCl_3 - ^{36}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}Cl .

5 g Hexachlorpropen- ^{36}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}Cl kristallisiert im absteigenden Rohr. Sdp.₁ 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 ⁽¹⁾.

a) Geiger-Müller-Flüssigkeitszählrohr.

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

b) Flüssigkeitsscintillationstechnik.

Meßvorschriften für *I* und *6* siehe Literatur ⁽¹⁾, 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 ⁽¹⁾), 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}Cl] zu haben. Die spez. Aktivität des verdünnten C_3Cl_6 - ^{36}Cl] ist A'_{spez} .

A'_{spez} · Molmasse von Hexachlorpropen

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

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

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

Relative Austauschrate : Die A_{spez} -Werte sind jeweils auf den A_{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 AlCl_3 - ^{36}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, G. **3** : 1003 (1964).
Über den Einfluß des Lösungsmittels bei der Polarisierung von Säurechloriden mittels 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 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 JOVANOVIĆ, 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.