

Markierte Verbindungen XI ¹⁾

Chloraustausch zwischen 3H-Pentachlor-1-propen und $\text{AlCl}_3\text{-}(^{36}\text{Cl})$, das Tetrachlorpropenylion

Friedrich BOBERG und Hosni KHALAF

aus dem Institut für Erdölchemie, D-3 Hannover

Eingegangen am 3. März 1971

SUMMARY

The tetrachloropropenylion is proved as intermediate for the exchange of chlorine between 3H-pentachloro-1-propene and $\text{AlCl}_3\text{-}(^{36}\text{Cl})$. The exchange is preferred on C-3. Chlorine of trichloroacrolein is exchanged with HCl in H_2SO_4 -solution. — ^{36}Cl -labelled C_3 -compounds have been synthesized.

ZUSAMMENFASSUNG

Für den Halogenaustausch zwischen 3H-Pentachlor-1-propen und $\text{AlCl}_3\text{-}(^{36}\text{Cl})$ wird die Tetrachlorpropenylion-Zwischenstufe nachgewiesen. Der Austausch am C-3 ist bevorzugt. Trichloracrolein tauscht mit Chlorwasserstoff in schwefelsaurer Lösung Halogen aus. — ^{36}Cl -markierte C_3 -Verbindungen sind synthetisiert worden.

Mit $\text{AlCl}_3\text{-}(^{36}\text{Cl})$ ist beim Hexachlorpropen (**4**) auch bei kurzen Reaktionszeiten nur gleichwertiger Chloraustausch in 1- und in 3-Stellung über das symmetrische Pentachlorpropenylion nachgewiesen worden ⁽²⁾. Danach interessierte der Halogenaustausch beim 3H-Pentachlor-1-propen, der bei Annahme des gleichen Austauschmechanismus wie bei **4** über das Tetrachlorpropenylion (**2**) ablaufen sollte. Das unsymmetrische **2** läßt unterschiedliche Reaktionsfähigkeit am C-1 und C-3 erwarten.

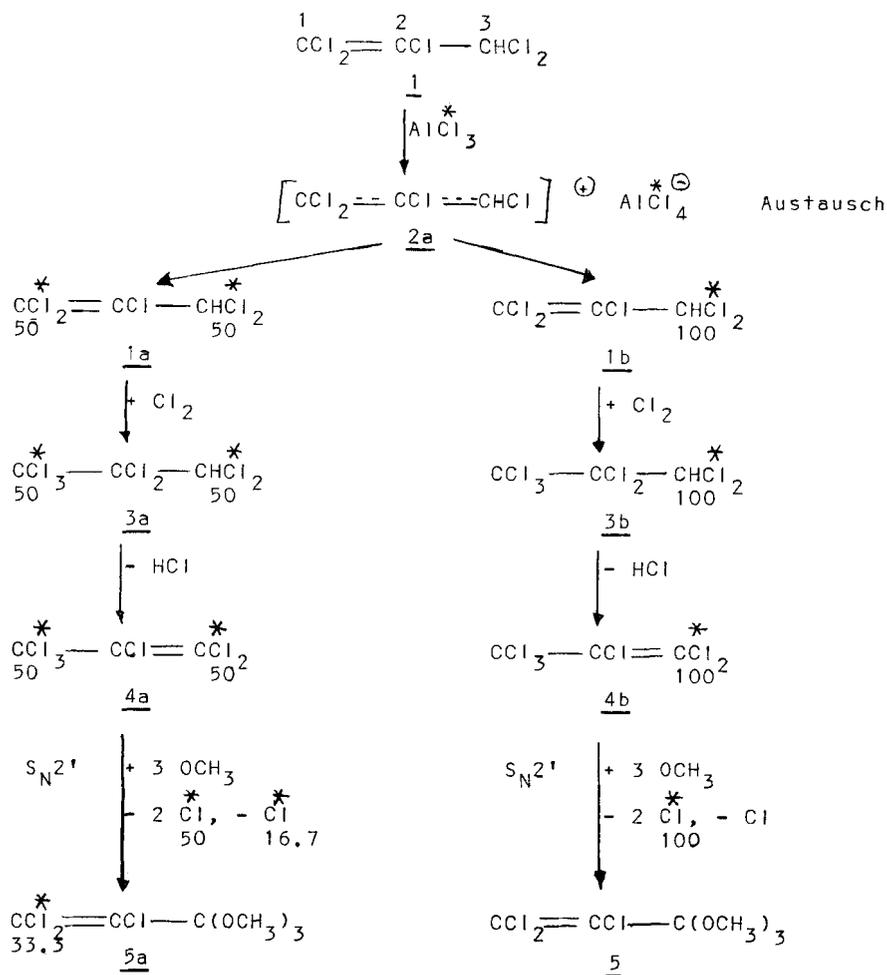
Diese Vorstellungen haben wir mit Reaktionen der Reaktionsschemata 1-4 geprüft.

Nichtmarkierte Verbindungen werden durch Ziffern, markierte durch Ziffern + Buchstaben gekennzeichnet. Zahlen an den Formeln mit Sternchen sind Prozentangaben, die sich bei Einsatzprodukten auf die Verteilung der

markierten Atome im Molekül, bei Folgeprodukten auf die Einsatzprodukte bzw. auf die betreffenden Atome der Einsatzprodukte beziehen.

Nach Reaktionsschema 1 und den zugehörigen Molaktivitäten in Tabelle 1 tritt bei der Chlorierung von **1** zu **3** und bei der HCl-Abspaltung von **3** zu **4** kein Chloraustausch ein. Nachdem für die Umsetzung von **4** mit methanol. Natriummethylat zu **5** der S_N2' -Mechanismus bewiesen ist^(3, 4), kann aus den Molaktivitäten der Folgeprodukte von **4a** und **4b**, **5a** und **5b** geschlossen werden, daß bei längeren Reaktionszeiten statistische Markierung am C-1

Reaktionsschema 1 : 3H-Pentachlor-1-propen-(1,3-³⁶Cl) (**1a**) und 3H-Pentachlor-1-propen-(3-³⁶Cl) (**1b**) und Folgeprodukte, gefundene relative Molaktivitäten in Tabelle 1.

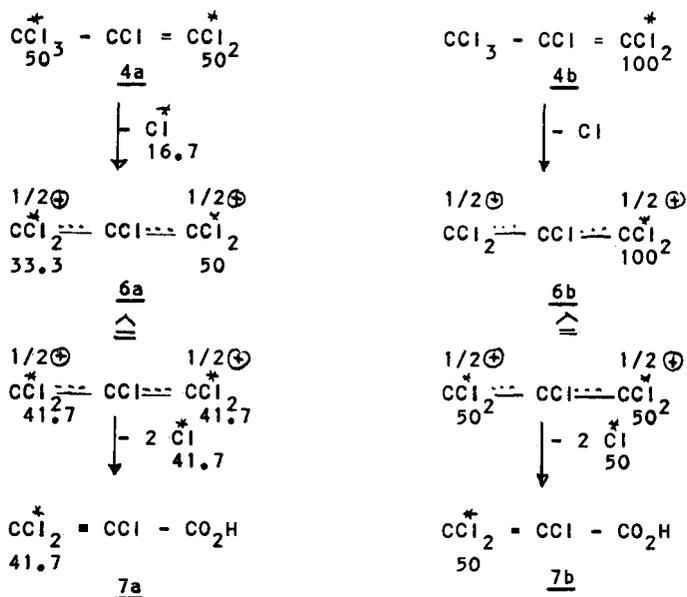


und C-3 von **1** und bei kürzeren Reaktionszeiten bevorzugte Markierung am C-3 von **1** eintritt.

Zum gleichen Ergebnis führt die Umsetzung von **4a** und **4b** im sauren Medium zu den Trichloracrylsäuren-(³⁶Cl) **7a** und **7b**, die Reaktionsschema 2 bringt.

Reaktionsschema 2 zeigt auch, daß bei der Reaktion des Hexachlorpropen (**4**) im sauren Medium zur Trichloracrylsäure (**7**) über das Pentachlorpropenylion (**6**) kein Halogenaustausch stattfindet. Halogenaustausch sollte schließlich zur statistischen Verteilung von ³⁶Cl am C-1 und C-3 von **6a** bzw. **6b** und beim Anion führen. Bei statistischer Verteilung müßte sowohl **7a** als auch **7b** 40% der Molaktivität von **4a** bzw. **4b** — was gleichbedeutend ist von **1a** bzw. **1b** — haben. Bei **7a** liegt die Differenz innerhalb der Fehlergrenze unserer Methode, bei **7b** ist sie aber ausreichend. Dazu verweisen wir auf unsere Untersuchungen mit Hexachlor-1-propen-(1,3-³⁶Cl) mit statistischer Verteilung von ³⁶Cl am C-1 und C-3 und mit Hexachlor-1-propen-(3-³⁶Cl) ⁽¹⁾.

Reaktionsschema 2 : Aus **1a** bzw. **1b** (Reaktionsschema 1) gewonnenes Hexachlor-1-propen-(1,3-³⁶Cl) **4a** bzw. Hexachlor-1-propen-(1-³⁶Cl) **4b** und Folgeprodukte, gefundene relative Molaktivitäten in Tabelle 1.

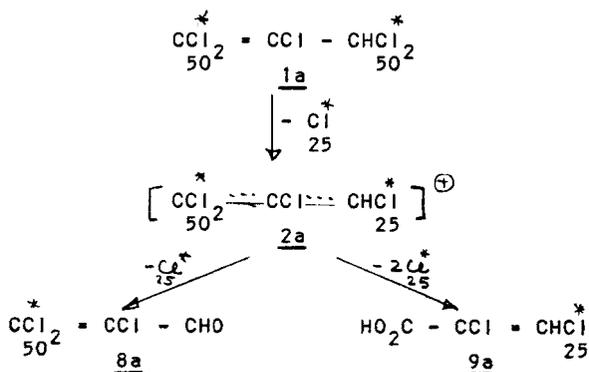


Für die Tetrachlorpropenylion-Stufe (**2**) existieren bereits chemische Befunde. So formulieren Roedig und Degener ⁽⁵⁾ die Reaktion des 3H-Pentachlor-1-propen im sauren Medium zu Trichloracrolein (**8**) und 2,3-Dichloroacrylsäure (**9**) über **2**. Auch die Fluorierungsprodukte, die aus **1** mit SbF₃ oder SbF₃/SbCl₅ anfallen, lassen sich zwanglos über **2** erklären ⁽⁶⁾. Die

energetische Bevorzugung des $C_3HCl_4^+$ -Ions (**2**) zeigt auch unser Massenspektrum mit den Hauptpeaks $m/e = 179, 181, 183$.

Mit **1a** im sauren Medium finden wir die erwarteten Molaktivitäten für **8a** und **9a** (Reaktionsschema 3), mit **1b** dagegen nicht (Reaktionsschema 4). Der Grund ist Halogenaustausch, der sich bei **1a** nicht bemerkbar macht, da $HCl(^{36}Cl)$ mit gleicher statistischer Verteilung von ^{36}Cl wie beim organischen Produkt anfällt. Bei **1b** wird der Austausch dagegen durch markiertes **8b** sofort erkannt. Der Halogenaustausch läßt sich bei **1a** nachweisen, indem man HCl leitet a) durch die Reaktionsmischung aus H_2SO_4 und **1a** und b) durch die Lösung von Trichloracrolein- (^{36}Cl) in H_2SO_4 : a) liefert **8a** mit

Reaktionsschema 3 : Trichloracrolein- $(3-^{36}Cl)$ (**8a**) und 2.3-Dichloracrylsäure- $(3-^{36}Cl)$ (**9a**) aus 3H-Pentachlor-1-propen- $(1.3-^{36}Cl)$ (**1a**), gefundene relative Molaktivitäten in Tabelle 1.



Reaktionsschema 4 : Trichloracrolein **8** aus 3H-Pentachlor-1-propen- $(3-^{36}Cl)$ (**1b**); gefundene relative Molaktivitäten in Tabelle 1.

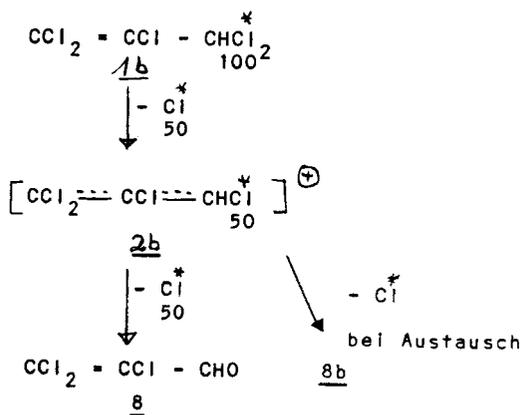


TABELLE 1. Berechnete und gefundene relative Molaktivitäten zu Reaktionsschema 1-3; Molaktivitäten jeweils auf **1a** bzw. **1b** bezogen.

Verbdg.	a (%)		b (%)	
	ber.	gef. ^a	ber.	gef. ^b
1	100	—	100	—
3	100	99,4-100,8	100	99,3, 99,6
4	100	98,9-103,1	100	98,0 99,2
5	33,3	32,6- 34,4	—	1,3 2,4
7	41,7	40,5- 42,1	50	48,3, 49,3
8	50	50,3	—	11,0
9	25	25,2	—	—

^a für 3-7 4 Versuche bei 15-1.150 Min, 20°-40°.

^b für 3-7 2 Versuche bei 0,4, 0,5 Min, 0°.

relativen Molaktivitäten < 50%, b) Trichloracrolein-(³⁶Cl) mit geringerer Aktivität als das Einsatzprodukt zurück.

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

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE.

Zum Fraktionieren wird eine 15 cm Vigreux-Kolonne benutzt.

Die Reinheit flüssiger Präparate wird gaschromatographisch (GC) geprüft: F7-Gerät von Perkin-Elmer, Flammenionisationsdetektor, 2 m Stahlsäule 1/8'', 20% Siliconöl DC 710 auf Chromosorb W-AW-DMCS, 60-80 mesh, N₂ als Trägergas, Einspritzblock 365°, Temperaturprogramm 80-130°, Empfindlichkeit E₁.

NMR-Spektren: Varian A60-A-Gerät, 60 MHz, CDCl₃ als Lösungsmittel, TMS-Standard.

Trichloracrolein-(3-³⁶Cl) (8a). — **1a** wird mit 96-proz. H₂SO₄ 1 Stde. bei 45° gerührt, HCl entweicht. Man gießt die homogene Lösung auf Eis, nimmt das ausgefallene Öl in Äther auf, trocknet mit Na₂SO₄ und fraktioniert unter Stickstoff.

a) 12 g **1a** + 36 ccm H₂SO₄: 58% Ausbeute an **8a**, Sdp.₂ 35°, GC: 1 Peak, NMR: Singulett bei δ = 10.1 ppm; Sdp.₁₂ 57-58° nach Lit. ⁽⁵⁾, Sdp. 164° nach Lit. ⁽⁷⁾.

b) 3.5 g **1a** + 12 ccm H₂SO₄, bei der Reaktion HCl durchgeleitet: 84% Ausbeute an **8a**.

TABELLE 2. Markierte Präparate nach bekannten Arbeitsvorschriften für die nichtmarkierten Verbindungen; GC jeweils 1 Peak.

Präparat	Einsatz	Ausbeute % d. Th.	Sdp.	
			°C/Torr	Lit. °C/Torr
3a, 3b	8,1-20,3 g 1a, 1b	89-93	85/3	147/43 (7)
4a, 4b	9,4-24,4 g 3a, 3b	94	56-57/2	99/15 (7)
5a	5,6-14,4 g 4a, 4b	68	62-63/5	—
7a	2,0- 4,1 g 4a, 4b	85-91	92/1 ^a	82/4 (8)
9a	2,0 g 1a	68	103/2 ^b	—

^a Schmp. : 76° (aus Benzin), 73-74,5° (8), 73° (9), 76° (5).

^b Schmp. : 87-88° (aus Benzin), 86° (aus CS₂) (7), (aus Benzin) (5).

³⁶Cl-Austausch zwischen Trichloracrolein-(3-³⁶Cl) (**8a**) in H₂SO₄ mit HCl. — Durch die gerührte Lösung von 1,9 g **8a** in 6 ccm H₂SO₄ wird bei 45° 45 Min. lang HCl geleitet. Aufarbeitung erfolgt wie beim vorigen Versuch, 68% Ausbeute an **8a**, GC : 1 Peak.

³⁶Cl-Austausch zwischen 3H-Pentachlor-1-propen (**1**) und AlCl₃-(³⁶Cl). — Apparatur : Rundkolben mit Magnetrührer, Rückflußkühler mit CaCl₂-Rohr. Der Kolben wird im Wasserbad thermostatisiert. In der Glovebox werden AlCl₃-(³⁶Cl) und inaktives AlCl₃ in gewogene 2 ccm-Probengläschen mit Schliffstopfen NS 10 unter Stickstoff eingefüllt und dann gewogen. Die Menge an organischen Chlorverbindungen und Dichlormethan werden nach der

TABELLE 3. Halogenaustauschversuche zwischen 3H-Pentachlor-1-propen (**1**) und AlCl₃-(³⁶Cl) in Dichlormethan; Molaktivitäten in Tabelle 4.

Vers. Nr.	1 [g]	CH ₂ Cl ₂ [g]	AlCl ₃ -(³⁶ Cl) (2) AlCl ₃ [g]	Temp. [°C]	Zeit [Min.]
1	13,5	58,7	0,362 0,568	20	15
2	103,4	449,8	1,560 5,591	20	120
3	11,4	49,8	0,301 0,481	40	150
4	14,2	61,8	0,102 0,878	20	1 150
5	13,1	57,1	0,621 0,284	0	0,4
6	11,0	48,0	0,454 0,308	0	0,5

vorgegebenen Menge AlCl_3 -(^{36}Cl) berechnet (s. Tab. 3). Man wägt **1** und anschließend Dichlormethan im Kolben ein, setzt den Rückflußkühler mit Trockenrohr auf, rührt, thermostatisiert, gibt Schliff und Probengläschen sofort in die Lösung und rührt weiter. Durch Zugabe von Wasser (20 ccm/1 g AlCl_3) wird der Austausch unterbrochen. Man rührt dann noch 2 Min. und trennt die org. Phase ab.

Die wäbr. Phase wird zweimal mit Äther (20 ccm/10 g **1**) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit Wasser (20 ccm/10 g **1**) gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels fraktioniert man **1a** bzw. **1b** bei 3 Torr.

Radioaktivitätsmessung. — Aktivitäten werden im Packard Tri-Carb-Liquid-Scintillation Spektrometer, 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 Szintillatorlösung werden $>10^5$ Imp. gezählt. Löscheffekte berücksichtigen wir über das Kanalratenverhältnis. Die Molaktivitäten bringen Tabelle 4 und 5.

TABELLE 4. Molaktivitäten zu Reaktionsschema 1 und 2.

Vers. Nr.	[10^{-6} Zerf./Min \times Mol]				
	1a	3a	4a	5a	7a
1	⁺¹ 63,65 \rightarrow 20,73	20,69	20,57	6,986	8,686
2	50,41	50,12	⁺⁴ 50,02 \rightarrow 16,75	5,508	6,829
3	⁺¹ 81,66 \rightarrow 52,24	⁺³ 52,66 \rightarrow 22,38	22,90	7,643	21,99*
4	72,07	72,22	71,28	24,51	29,28
	1b	3b	4b	5	7a
5	132,1	131,2	⁺⁴ 129,5 \rightarrow 78,36	1,041	38,59
6	90,05	⁺³ 89,69 \rightarrow 40,17	⁺⁴ 40,02 \rightarrow 22,20	0,5380	11,04

* aus **1a** mit der Molaktivität 52,24 über **3a**, **4a** ohne Verdünnung.

TABELLE 5. Molaktivitäten zu Reaktionsschema 3 und 4.

Verbdg.	[10 ⁻⁶ Zerf./Min × Mol]
1a	44,22
8a aus 1a	+8 22,25 → 9,765
8a + HCl	7,326
1b	+1 132,2 → 9,515
8b	1,047
1a	50,41
9a aus 1a	12,70

LITERATURVERZEICHNIS

1. X. Mitteilung : BOBERG, F. und KHALAF, H. — *J. Labelled Compounds*, **VII**, 3 : 255 (1971).
2. BOBERG, F., KIRCHHOFF, K. und SCHULTZE, Gg. R. — *J. Labelled Compounds* (Brüssel), **3** : 293 (1967) [*C. A.*, **68** : 95052 (1968)].
3. BOBERG, F., KHALAF, H. und KIRCHHOFF, K. — *Tetrahedron Letters* (London), 1967, 5181.
4. BOBERG, F., KHALAF, H. und KIRCHHOFF, K. — *J. Labelled Compounds*, **VII**, 3 : 247 (1971).
5. ROEDIG, A. und DEGENER, E. — *Chem. Ber.*, **86** : 1469 (1953).
6. WHALEY, A. M. und DAVIS, H. W. — *J. Amer. chem. Soc.*, **70** : 1026 (1948).
7. PRINS, H. J. — *J. prakt. Chemie*, **89** (2) : 414 (1914).
8. PRINS, H. J. — *Recueil Trav. chim. Pays-Bas*, **68** : 419 (1949).
9. BÖESEKEN, J. und DUJARDIN, P. — *Recueil Trav. chim. Pays-Bas*, **32** : 97 (1913).