

ENDSTÄNDIG ^{14}C -MARKIERTE C_3 -VERBINDUNGEN

F. Boberg, K. Kirchhoff, D. Friedemann und H. Khalaf

Institut für Erdölforschung, Hannover, Am Kleinen Felde 30

(Received in Germany 9 June 1967)

Aus Tetrachloräthylen (1) und Chloroform-(^{14}C) (2) haben wir mit AlCl_3 als Katalysator Heptachlorpropan-(^{14}C) (3) gewonnen. Umgekehrt wird das aktive 3 bei Anwesenheit von AlCl_3 wieder zu inaktivem 1 und aktivem 2 gespalten, wenn man 1 und 2 fortlaufend abdestilliert. Über die Stufen 4 bis 7 ist markiertes 3 in Trichloräthylen (8) überführt worden. Die relativen Molaktivitäten¹⁾ im Reaktionsschema beziehen sich für 1 und 2 auf die Molaktivität des Heptachlorpropans-(^{14}C) (3) und für 6, 7, 8 auf die Molaktivität des Hexachlorpropens-(^{14}C) (4). Die Aktivitäten sind mittels Flüssigkeitsszintillationstechnik bestimmt worden.

Bei 3 - 7 ist ^{14}C endständig eingebaut. Wir können Struktur 5, 6 und 7, nicht aber 3 und 4 festlegen. Nach dem von PRINS²⁾ postulierten Mechanismus würde 3b und damit auch 4b vorliegen. Unsere Untersuchungen mit ^{14}C gestatten noch keine Entscheidung, da der Mechanismus für den Reaktionsschritt 4 \rightarrow 5 nicht bekannt ist. 5 mit ^{14}C an der Estergruppierung ist aus 4b, aber auch aus 4a möglich, indem RO^\ominus in der im Reaktionsschema angedeuteten Weise angreift. Auf Struktur 5, 6 und 7 schließen wir aus den Radioaktivitäten und dem Befund, daß schließlich inaktives 8 anfällt.

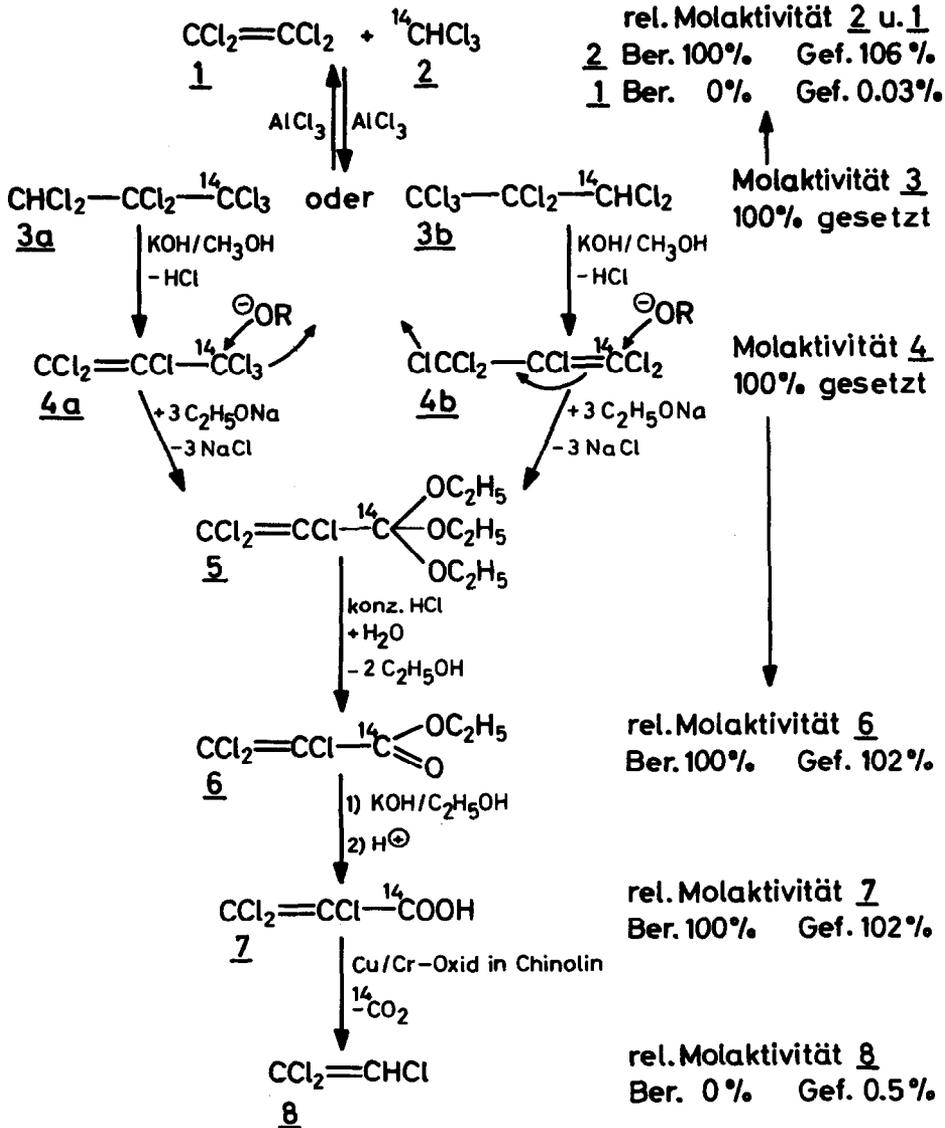
Beim Reaktionsschritt 4 \rightarrow 5 wird keine Zwischenstufe mit gleichwertigem C-1 und C-3 durchlaufen³⁾. Nach einer solchen Zwischenstufe wäre nämlich 5 auch an der CCl_2 -Gruppe markiert, was sich durch markiertes 8 äußern müßte. 8 ist aber nicht markiert. Die gefundene geringe Aktivität von 8 führen wir auf radioaktive Verunreinigungen zurück.

Die zu hohen Molaktivitäten von 2, 6 und 7 erklären wir mit inaktiven Verunreinigungen bei 3 und 4; Hexachloräthan ist gaschromatographisch in 3 und 4

nachgewiesen worden.

Die Befunde sind für unsere Untersuchungen über das $C_3Cl_5^{\ominus}$ -Ion entscheidend (siehe nächste Zuschrift).

Die Untersuchungen sind durch die Unterstützung des Ministeriums für wissenschaftliche Forschung und das freundliche Entgegenkommen des Direktors des Instituts für Erdölforschung, Herrn Prof. Dr. Gg. R. Schultze, möglich geworden.



Literatur

- 1) Siehe dazu K. Kirchhoff, F. Boberg und Gg. R. Schultze,
J. labelled Compounds (Brüssel), eingesandt am 11.8.1966.
- 2) H.J. Prins, Recueil Trav. chim. Pays Bas 51, 1065 (1932), und zwar S. 1077.
- 3) Siehe dazu nächste Zuschrift.