

OBER DAS CARBENIUMION  $C_3Cl_5^{\oplus}$

K. Kirchhoff, F. Boberg, D. Friedemann und Gg. R. Schultze

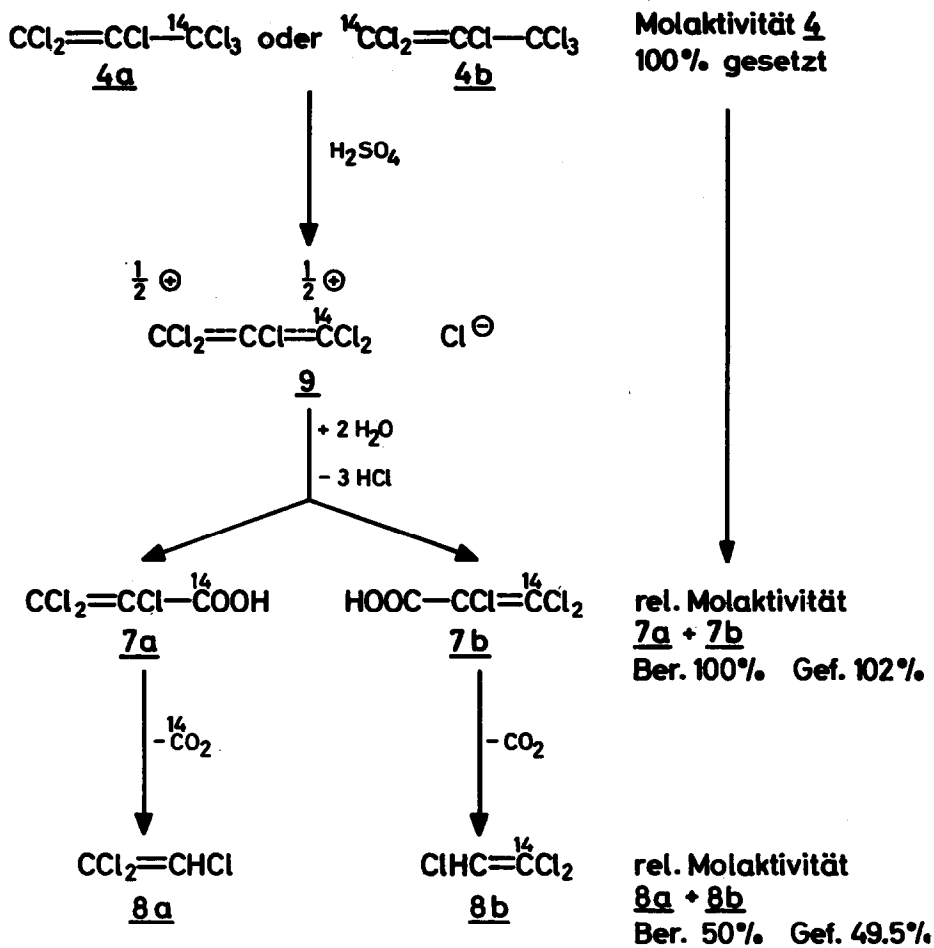
Institut für Erdölforschung, Hannover, Am Kleinen Felde 30

(Received in Germany 9 June 1967)

Unsere Untersuchungen<sup>1,2)</sup> zum Halogenaustausch zwischen Hexachlorpropen und  $AlCl_3-(^{36}Cl)$  haben zur Struktur  $C_3Cl_5^{\oplus} AlCl_4^{\ominus}$  für das Addukt aus beiden Komponenten, mit symmetrischer Delokalisierung der positiven Ladung an C-1 und C-3, geführt. Inzwischen haben WEST und KWITOWSKI<sup>3)</sup> IR-spektroskopische Befunde zum symmetrischen  $C_3Cl_5^{\oplus}$ -Ion gegeben. Wir haben auf die symmetrische Delokalisierung der positiven Ladung am Allylsystem aus der Verteilung der Aktivität auf Hexachlorpropen (statistisches Gewicht 5) und Aluminiumchlorid (statistisches Gewicht 3) und aus dem von uns gemessenen Verhältnis der Molaktivitäten von Hexachlorpropen-( $^{36}Cl$ ) und daraus mittels Schwefelsäure hergestellter Trichloracrylsäure-( $^{36}Cl$ ) geschlossen. Dieses Verhältnis ist aber nur unter der Voraussetzung beweisend, daß bei der sauren Verseifung keine Stufe mit gleichwertigem C-1 und C-3 durchlaufen wird<sup>4)</sup>.

Zur Prüfung dieser Voraussetzung sind die im Reaktionsschema 1 angegebenen Umsetzungen durchgeführt worden. Die Bezifferung in den Reaktionsschemata schließt sich der vorangehenden Zuschrift an.

Endständig markiertes Hexachlorpropen-( $^{14}C$ ) (4) ist mit Schwefelsäure zu Trichloracrylsäure-( $^{14}C$ ) (7) umgesetzt und diese zum Trichloräthylen 8 decarboxyliert worden. 8 besitzt dann 50 % der Molaktivität von 4 und von 7. Das wird durch die Carbeniumzwischenstufe 9 verständlich, bei der die Wahrscheinlichkeit für den Angriff des nucleophilen Reaktionspartners in 1- und 3-Stellung gleich groß ist. Es sind gleiche Mengen 7a und 7b und damit auch gleiche Mengen 8a und 8b zu erwarten. Dann besitzt 8 50 % der Molaktivität von 7 bzw. 4. Das symmetrische  $C_3Cl_5^{\oplus}$ -Ion aus Hexachlorpropen und Aluminiumchlorid wird durch Überführung von Hexachlorpropen-( $^{14}C$ ) in Trichloräthylen 8 über die Zwischen-



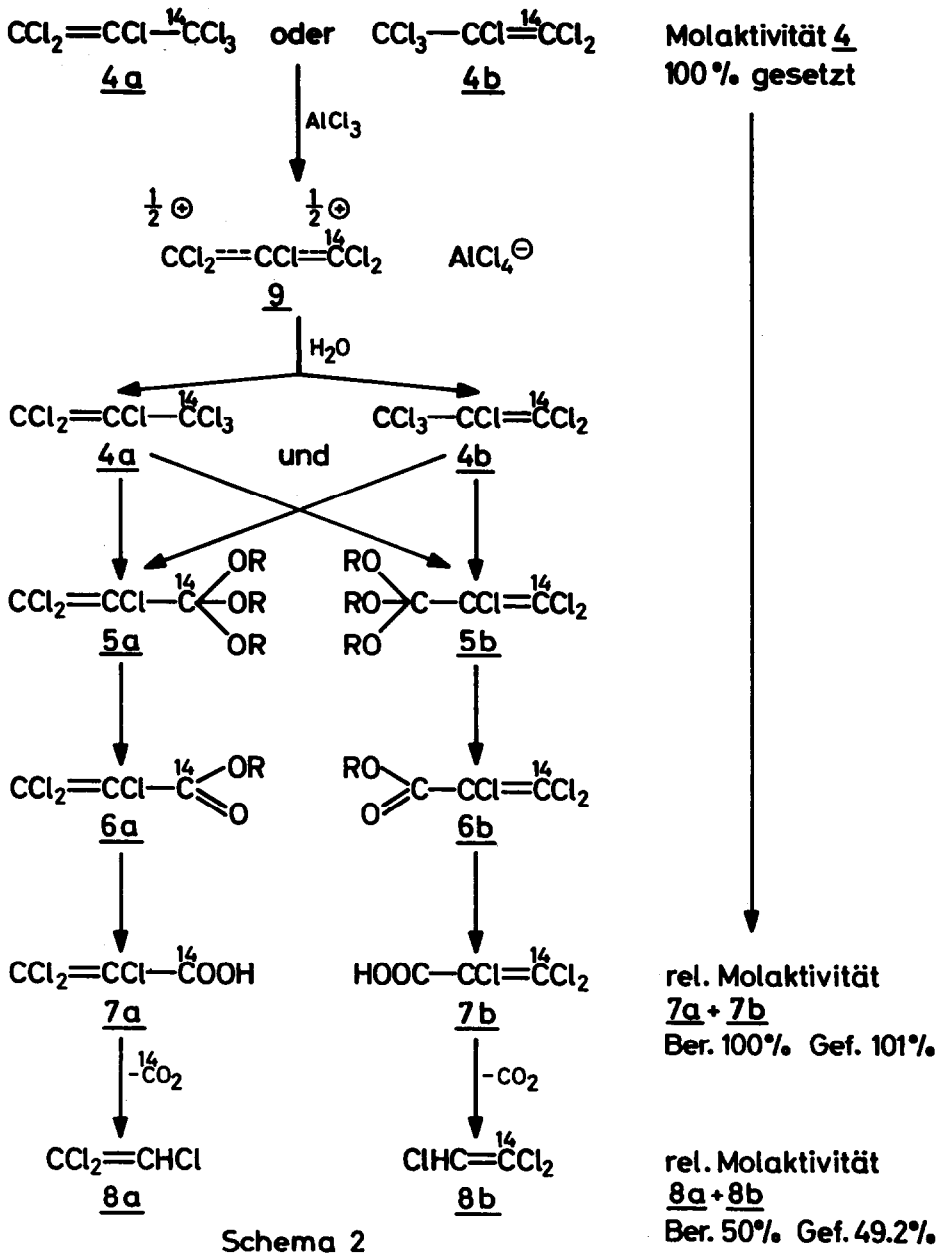
stufen 4, 5, 6 und 7 des Reaktionsschemas 2 nachgewiesen. Dabei werden nämlich unterschiedliche relative Molaktivitäten bei 8 gefunden, wenn 4 mit entsprechendem  $^{14}\text{C}$

a) direkt auf dem genannten Weg und

b) nach Behandlung mit  $\text{AlCl}_3$  und anschließender Hydrolyse

in 8 überführt wird. Weg a) liefert inaktives 8<sup>5)</sup>, Weg b) dagegen ein 8 mit 50 % der Molaktivität des eingesetzten 4.

Dieser Befund führt zur symmetrischen Carbeniumzwischenstufe 9, unabhängig vom



noch unbekanntem Mechanismus  $\underline{4} \rightarrow \underline{5}$  ( $\underline{4a} \rightarrow \underline{5a}$ ,  $\underline{4b} \rightarrow \underline{5b}$  oder  $\underline{4a} \rightarrow \underline{5b}$ ,  $\underline{4b} \rightarrow \underline{5a}$ <sup>5</sup>). Die Aktivitäten wurden mittels Flüssigkeitsszintillationstechnik bestimmt.

Die Untersuchungen sind durch Unterstützung des Bundesministeriums für wissenschaftliche Forschung ermöglicht worden.

#### Literatur

- 1) K. Kirchhoff, Dissertation TH Hannover, Februar 1966.
- 2) F. Boberg, K. Kirchhoff und Gg. R. Schultze, J. labelled Compounds (Brüssel), eingesandt am 1.3.1967.
- 3) R.D. West und P.T. Kwitowski, J. Amer. chem. Soc. 88, 5280 (1966).
- 4) Siehe dazu Hinweis bei Zit. 2.
- 5) F. Boberg, K. Kirchhoff, D. Friedemann und H. Khalaf, vorhergehende Zugschrift in diesem Heft.