

EINSEITIG-ENDSTÄNDIG  $^{36}\text{Cl}$ -MARKIERTE  $\text{C}_3$ -VERBINDUNGEN <sup>+</sup>)

F. Boberg, H. Khalaf und K. Kirchhoff

Institut für Erdölforschung, 3 Hannover, Am Kleinen Felde 30

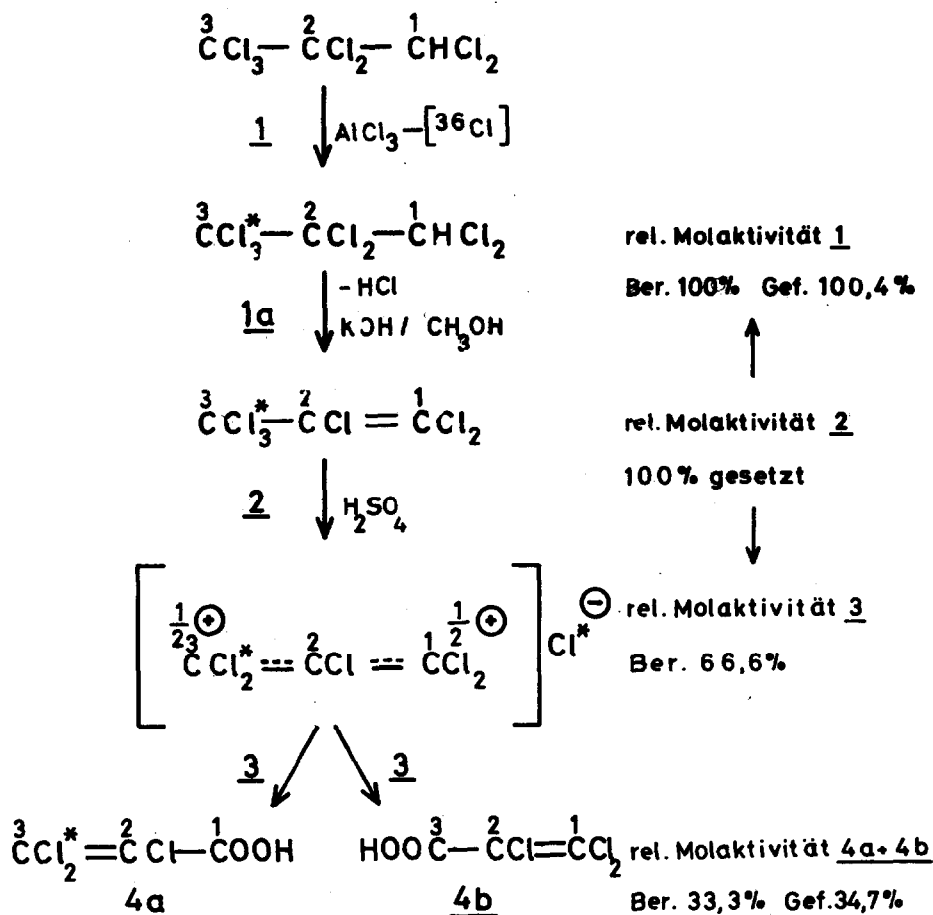
(Received in Germany 11 September 1967)

Bei der Behandlung einer Lösung von Heptachlorpropan (1) in Methylenchlorid mit  $\text{AlCl}_3$ -( $^{36}\text{Cl}$ ) bei Zimmertemperatur findet Halogenaustausch praktisch nur bei 1 statt. Aufgrund folgender Befunde liegt 1a mit markierter  $\text{CCl}_3$ -Gruppe vor:

- 1)  $\text{HCl}$ -Abspaltung beim Heptachlorpropan-( $^{36}\text{Cl}$ ) (1a) führt zum Hexachlorpropen-( $^{36}\text{Cl}$ ) (2). 2 und 1a besitzen die gleiche Molaktivität. Danach wären neben 1a bzw. 2 noch Heptachlorpropan-( $^{36}\text{Cl}$ ) und Hexachlorpropen-( $^{36}\text{Cl}$ ) mit  $^{36}\text{Cl}$  am C-1 allein oder am C-1 und C-3 diskutabel; diese scheiden aber nach 2) aus:
- 2) Die Reaktion von Hexachlorpropen zur Trichloracrylsäure verläuft im sauren Medium über eine Carboniumzwischenstufe<sup>1)</sup>. Unter der Voraussetzung, daß kein Platzwechsel im Molekül stattfindet, verlangt dieser Mechanismus:
  - a) eine Trichloracrylsäure-( $^{36}\text{Cl}$ ) mit 40 % der Molaktivität des Hexachlorpropen-( $^{36}\text{Cl}$ ) mit markierter  $\text{CCl}_3$ - und  $\text{CCl}_2$ -Gruppe.
  - b) eine Trichloracrylsäure-( $^{36}\text{Cl}$ ) mit 50 % der Molaktivität des Hexachlorpropen-( $^{36}\text{Cl}$ ) mit markierter  $\text{CCl}_2$ -Gruppe.
  - c) eine Trichloracrylsäure-( $^{36}\text{Cl}$ ) mit 33,3 % der Molaktivität des Hexachlorpropen-( $^{36}\text{Cl}$ ) mit markierter  $\text{CCl}_3$ -Gruppe.

Die gefundene relative Molaktivität von 34,7 % steht mit c) in Obereinstimmung (siehe dazu Reaktionsschema 1).

<sup>+</sup>) 5. Mitteilung zum Chlorisotopenaustausch bei organischen Verbindungen; 3. und 4. Mitteilung Lit.<sup>1)</sup> und <sup>2)</sup>.

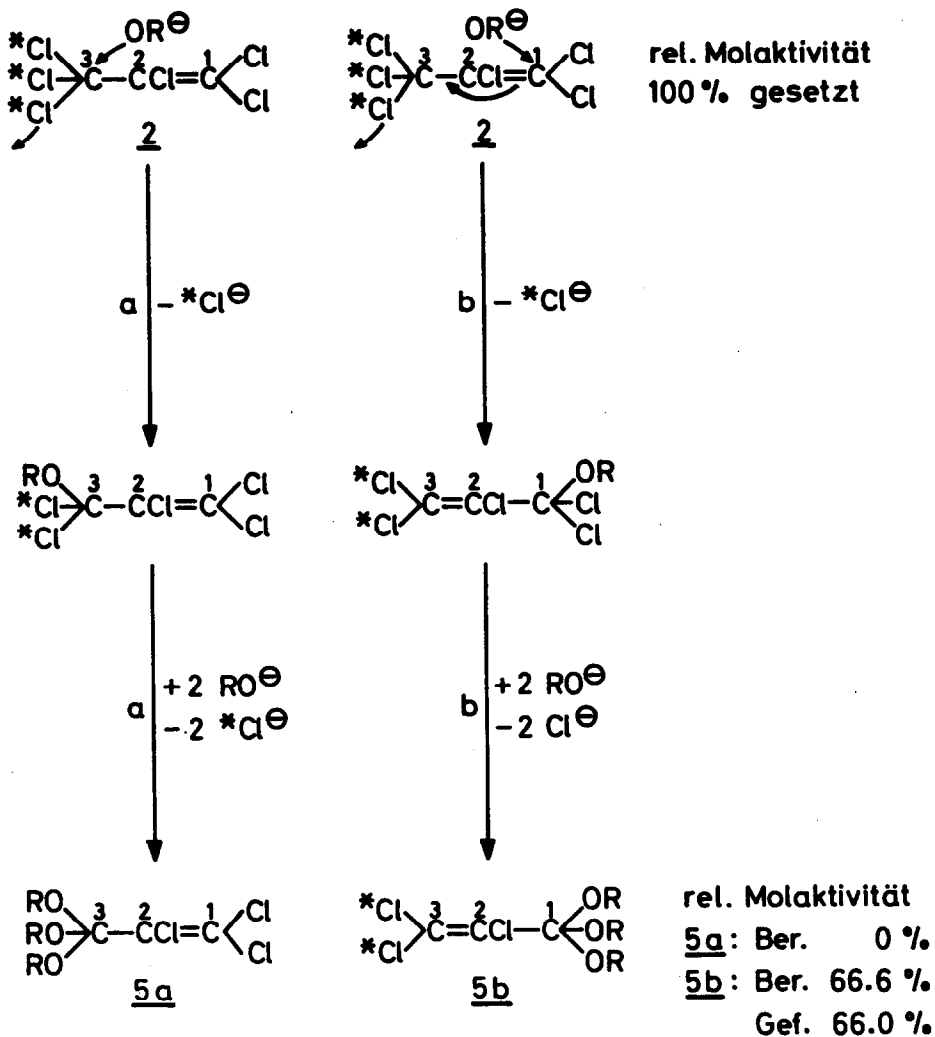


### Reaktionsschema 1

Bei früheren Untersuchungen<sup>2)</sup> ist Hexachlorpropen-(<sup>14</sup>C) mit Natriumalkoholat in Ortho-trichloracrylsäureäthylester-(<sup>14</sup>C) überführt worden. Es war offengeblieben, ob das Alkoholatanion primär

- an der CCl<sub>3</sub>-Gruppe des Hexachlorpropens oder
- an der CCl<sub>2</sub>-Gruppe des Hexachlorpropens angreift (siehe dazu Reaktionsschema 2).

Mit einseitig an der CCl<sub>3</sub>-Gruppe markiertem Hexachlorpropen-(<sup>36</sup>Cl) (2) liefert diese Reaktion aktives 5 mit 66,0 % der Molaktivität von 2. Das steht mit



### Reaktionsschema 2

Reaktionsweg b) in Obereinstimmung. Nach Reaktionsweg a) hätte inaktives 5a anfallen müssen.

Dieser Befund gestattet jetzt die Festlegung der Struktur des von uns früher synthetisierten Heptachlorpropans-( $^{14}\text{C}$ )<sup>2)</sup>: Aus Perchloräthylen und Chloroform-( $^{14}\text{C}$ ) entsteht mit  $\text{AlCl}_3$  Heptachlorpropan-( $^{14}\text{C}$ ) mit  $^{14}\text{C}$  an der  $\text{CHCl}_2$ -Gruppe. An das Chlorolefin werden  $\text{Cl}$  und  $\text{CHCl}_2$  vom Chloroform addiert, wie es PRINS<sup>3)</sup>

bereits früher postuliert hatte.

Die Aktivitäten wurden mittels Flüssigkeitsszintillationstechnik gemessen.

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

#### Literatur

- 1) K. Kirchhoff, F. Boberg, D. Friedemann und Gg. R. Schultze, Tetrahedron Letters, im Druck.
- 2) F. Boberg, K. Kirchhoff, D. Friedemann und H. Khalaf, Tetrahedron Letters, im Druck.
- 3) H.J. Prins, Recueil Trav. chim. Pays Bas 51, 1065 (1932), und zwar S. 1077.