

Ober das Carbenium-Ion  $C_3H_2Cl_3^{\oplus}$  <sup>1)</sup>).

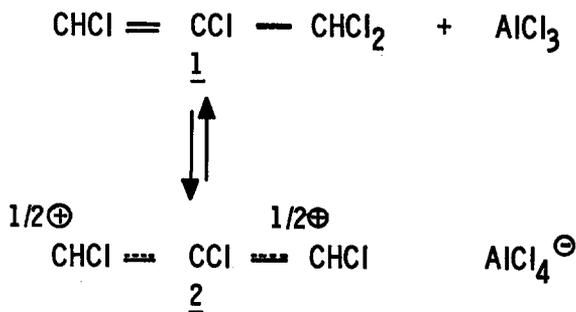
K.Kirchhoff, F.Boberg und D.Friedemann.

Institut für Erdölforschung, 3Hannover, Am Kleinen Felde 30

(Received in Germany 27 February 1968; received in UK for publication 14 March 1968)

Aus Hexachlorpropen und  $AlCl_3$  entsteht das Carbeniumion  $C_3Cl_5^{\oplus}$ , mit gleichmäßiger Delokalisierung der positiven Ladung an C-1 und C-3 des  $C_3$ -Systems. Das ist von WEST und KWITOWSKI <sup>2)</sup> durch IR - Untersuchungen und von uns <sup>3)</sup> durch Halogenaustausch mit  $AlCl_3$ - $[^{36}Cl]$  nachgewiesen worden.

Analoges Verhalten erwarteten wir beim 1.2.3.3.-Tetrachlorpropen (1) :



Die Abbildung bringt die NMR-Spektren der Lösungen von reinem 1 <sup>4)</sup> und von 1 und  $AlCl_3$  in Methylenchlorid. 1, mit verschiedenen Substituenten an den endständigen C-Atomen und damit ungleichwertigen C-1 und C-3, liefert getrennte Signale für seine beiden Protonen (Spektrum a). Nach Zugabe von genügend  $AlCl_3$  liegt in der Lösung nur noch das Carbeniumion 2 vor. Bei 2 sind C-1 und C-3 gleichwertig. In Obereinstimmung damit wird nur noch ein Signal für beide Protonen gefunden (Spektrum c). Das Signal für 2 liegt zentral zu den beiden Signalen für 1. Auch das steht mit einem symmetrischen Carbeniumion mit gleicher Elektronendichte an C-1 und C-3 in bester Obereinstimmung. Erwartungsgemäß treten bei ungenügender Menge  $AlCl_3$  im NMR-Spektrum die Signale für 1 und 2 zugleich auf (Spektrum b).

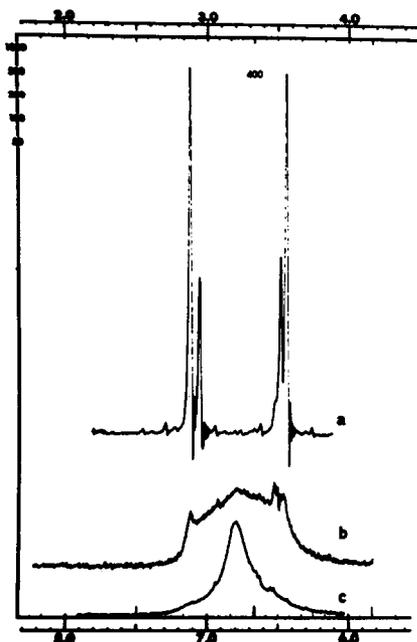


Abbildung:

NMR-Spektren in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung,

a: Reines 1

b: } 1 und  $\text{AlCl}_3$ .

c: } 1 und  $\text{AlCl}_3$ .

VARIAN A-60A - Gerät.

Über Untersuchungen zum Chloraustausch zwischen 1 und  $\text{AlCl}_3$ - $^{36}\text{Cl}$  werden wir demnächst berichten.

Wir danken dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung und der Stiftung Volkswagenwerk für finanzielle Unterstützung. Dem Direktor des Institutes für Erdölforschung, Herrn Prof. Dr. Gg. R. Schultze, fühlen wir uns für die großzügige Förderung unserer Arbeiten zu Dank verpflichtet.

#### Literatur.

- 1) 6. Mitteilung über Chloraustausch bei organischen Verbindungen. 5. Mitteilung: F. Böberg, H. Khalaf und K. Kirchhoff, Tetrahedron Letters No 51, 5181-5184, (1967).
- 2) R. D. West und P. T. Kwitowski, J. Amer. chem. Soc. 88, 5280, (1966).
- 3) F. Böberg, K. Kirchhoff und Gg. R. Schultze, J. Labelled Compounds 3, 294, (1967).
- 4) hergestellt nach: H. J. Prins, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 51, 1065, (1932).