

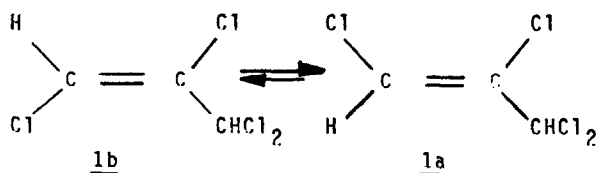
CIS/TRANS-ISOMERISIERUNG BEIM 1H,3H-TETRACHLOR-1-PROPEN

Hosni Khalaf und Klaus Kirchhoff

Institut für Erdölchemie, D-3 Hannover

(Received in Germany 20 July 1971; received in UK for publication 13 September 1971)

1H,2H,3H-Pentachlorpropan reagiert mit alkoholischem Alkali zum cis/trans-Gemisch des 1H,3H-Tetrachlor-1-propen (1a und 1b)<sup>1-4</sup>. 1a vom Sdp.<sub>12</sub> 60.3 - 60.5°C und 1b vom Sdp.<sub>12</sub> 50.6 - 50.7°C lassen sich destillativ auftrennen. Ramanspektren und Dipolmomentlagen die Isomeren fest<sup>3,4</sup>. Nach unserer gaschromatographischen Analyse liegt ein Gemisch aus 45% 1a und 55% 1b vor. Es isomerisiert bei 160°C innerhalb 8 Stdn. zum Gemisch aus 81% 1a und 19% 1b.



Wir haben die Isomerisierung durch NMR-spektroskopische Bestimmung von 1a und 1b untersucht. Nach den Konzentration/Zeit-Kurven bei 100°C, 130°C und 166°C ist die Reaktion von der 1. Ordnung, die Aktivierungsenergie beträgt 14.6 kcal/Mol.

Mit dem UV-Licht des Hg-Niederdruckbrenners wird mit dem 45%/55%-Gemisch aus 1a und 1b bei 20°C keine Isomerisierung festgestellt, wohl aber mit AlCl<sub>3</sub>, das in Dichlormethan-Lösung innerhalb 30 Min. zum 87%/13%-Gemisch führt. Eine Carboniumzwischenstufe erklärt die katalytische Wirkung des AlCl<sub>3</sub><sup>5,6</sup>, dazu sind Untersuchungen über den Halogen austausch bei 1 im Gange.

Die Untersuchungen sind durch Unterstützung des Bundesministeriums für Bildung und Wissenschaft ermöglicht worden. Das NMR-Gerät stellte die Stiftung Volkswagenwerk zur Verfügung. Beiden Institutionen danken wir auch an dieser Stelle.

Herrn Prof. Dr. F. Boberg danken wir für stete Förderung und Diskussionen.

### Beschreibung der Versuche

$^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Varian A60-A-Gerät, 60 MHz; Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ , TMS-Standard.

Gaschromatographie: F7-Gerät der Fa. Perkin-Elmer; Flammenionisationsdetektor, 2 m Stahlsäule 1/8", 20% Siliconöl DC 710 auf Chromosorb W-AW-DHCS, 60 - 80 mesh,  $\text{N}_2$  als Trägergas, Einspritzblock  $200^\circ\text{C}$ , Säulentemperatur  $120^\circ\text{C}$ . Gaschromatographisch ermittelte Mengen (GC) sind Flächenprozent.

UV-Tauchlampe: Quecksilberniederdruckbrenner (NK 6/20) der Fa. Quarzlampen-gesellschaft mbH., Hanau.

### 1H,3H-Tetrachlor-1-propan (1a + 1b)

#### a) Darstellung <sup>1)</sup>

Zur gerührten Lösung von 216 g 1H,2H,3H-Pentachlorpropan in 200 ccm Methanol gibt man bei  $20^\circ\text{C}$  innerhalb 2 Stdn. die Lösung von 59 g KOH in 200 ccm Methanol, rührt dann noch 30 Min. und schüttelt mit 250 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  durch. Man wäscht die abgetrennte organische Schicht dreimal mit 150 ccm Wasser, trocknet sie mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , destilliert und erhält 165 g 1a + 1b vom Sdp.  $36 - 40^\circ\text{C}$ ,  $n_{\text{D}}^{20} = 1.5180$ . GC: 45% 1a, 55% 1b (1a + 1b = 100%) (s. Abb. 1). Abb. 2 zeigt das NMR-Spektrum.

## b) Thermische Isomerisierung

75 g 1a + 1b nach a) werden im 100 ccm-Kolben mit Thermometer, KPG-Rührer und Rückflußkühler mit  $\text{CaCl}_2$ -Rohr 30 Stdn. bei  $100^\circ\text{C}$ , 20 Stdn. bei  $130^\circ\text{C}$  oder 8 Stdn. bei  $166^\circ\text{C}$  gerührt. Stündlich werden 2 ccm entnommen und NMR-spektroskopisch analysiert. Die Integrale der Signale bei  $\delta = 6.97$  ppm für 1a und  $\delta = 7.04$  ppm für 1b werden ausgewertet (s. Abb. 2).

c) Isomerisierung mit  $\text{AlCl}_3$ 

Die Lösung von 10 g 1a + 1b nach a) in 52 g  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird mit 0.7 g  $\text{AlCl}_3$  30 Min. bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. Man schüttelt mit 20 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ , trocknet mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und destilliert. Das Destillat vom Sdp.  $36 - 40^\circ\text{C}$  besteht aus 87% 1a und 13% 1b,  $n_D^{20} = 1.5209$ .

## d) UV-Bestrahlung

Der Tauchbrenner steht bei  $20^\circ\text{C}$  24 Stdn. in 75 g 1a + 1b nach a). Isomerisierung tritt nicht ein (NMR).

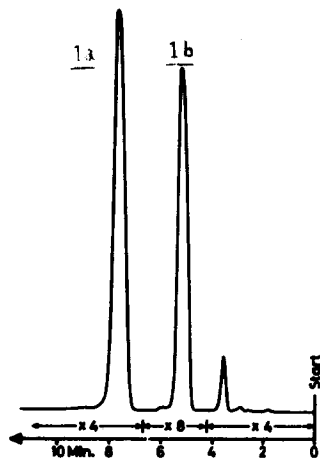


Abb. 1: Gaschromatogramm von 1H,3H-Tetrachlor-1-propen cis/trans-Gemisch.

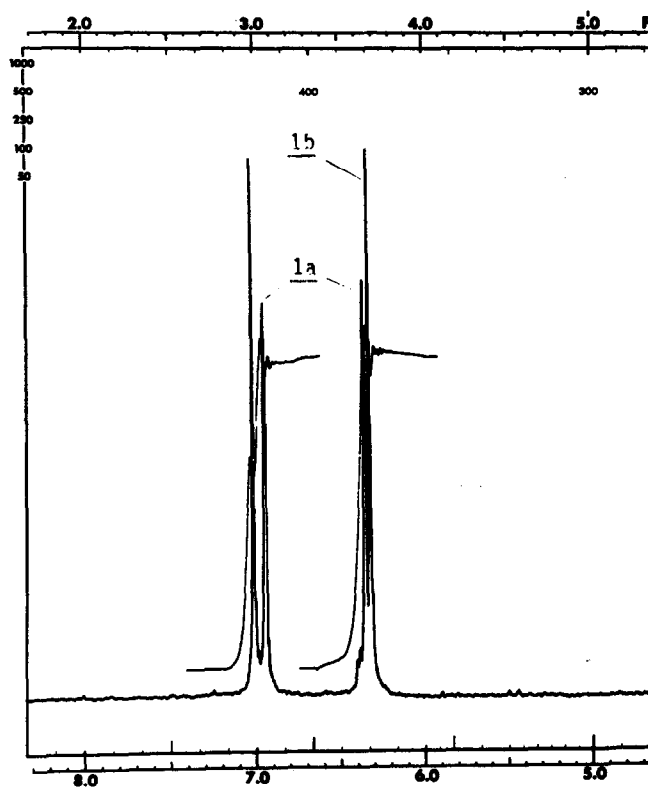


Abb. 2:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 1,1,2,2-Tetrachlor-1-äthen cis/trans-Gemisch.

#### Literatur

- 1) H.J. Prins, J. prakt. Chem. 80 [?], 414 (1914).
- 2) H. Gerding, H.J. Prins und G.W. Rijnders, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65, 165 (1946).
- 3) H. Gerding und G.W. Rijnders, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 66, 225 (1947).
- 4) H. Gerding und H.G. Haring, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 74, 957 (1955).
- 5) K. Kirchhoff, F. Boberg und D. Friedemann, Tetrahedron Letters [London] 1968, 2935.
- 6) Zur cis/trans-Isomerisierung s. Sammelartikel von K. Mackenzie in S. Patai, The Chemistry of Alkenes, S. 388, Interscience Publishers, London-New York-Sydney 1965.