

PERCHLORALLEN-(^{36}Cl) UND DAS CARBONIUM-ION $\text{C}_6\text{Cl}_7^{\oplus}$

Hosni Khalaf

Institut für Erdölchemie, 3 Hannover, Am Kleinen Felde 30

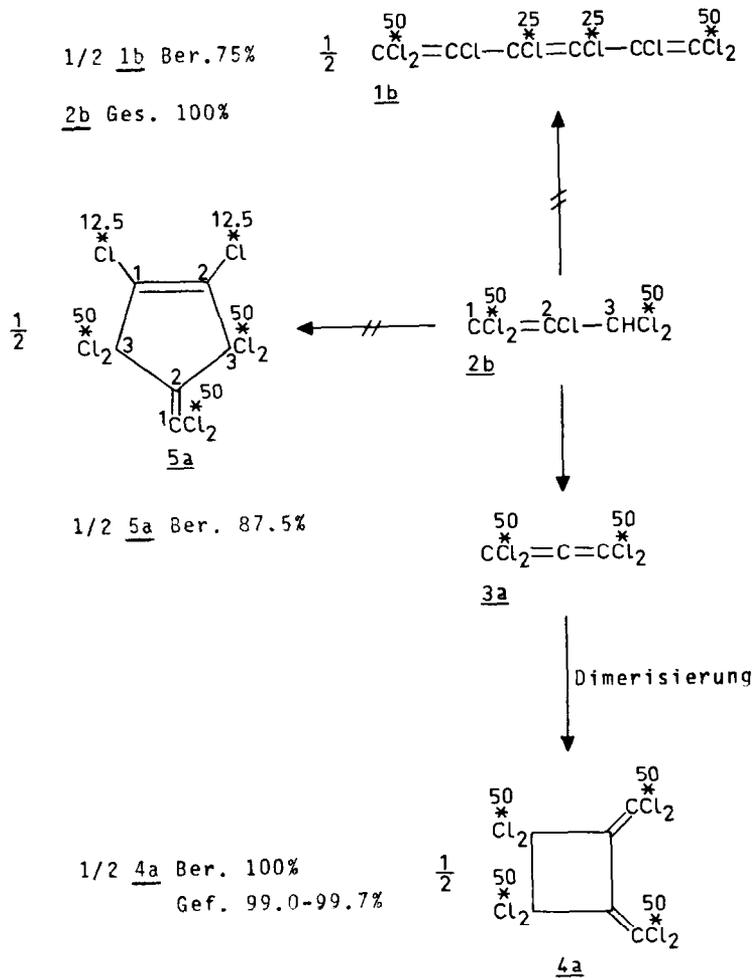
(Received in Germany 10 September 1971; received in UK for publication 6 October 1971)

Ausgehend von endständig ^{36}Cl -markierten 3H-Pentachlor-1-propenen 2a, 2b¹⁾ und KOH/Toluol ist ein neuer Beweis²⁾ für die Struktur des Perchlor-1,2-dimethylen-cyclobutans (4) und seine Bildung über die Perchlorallen-Zwischenstufe (3) gefunden worden.

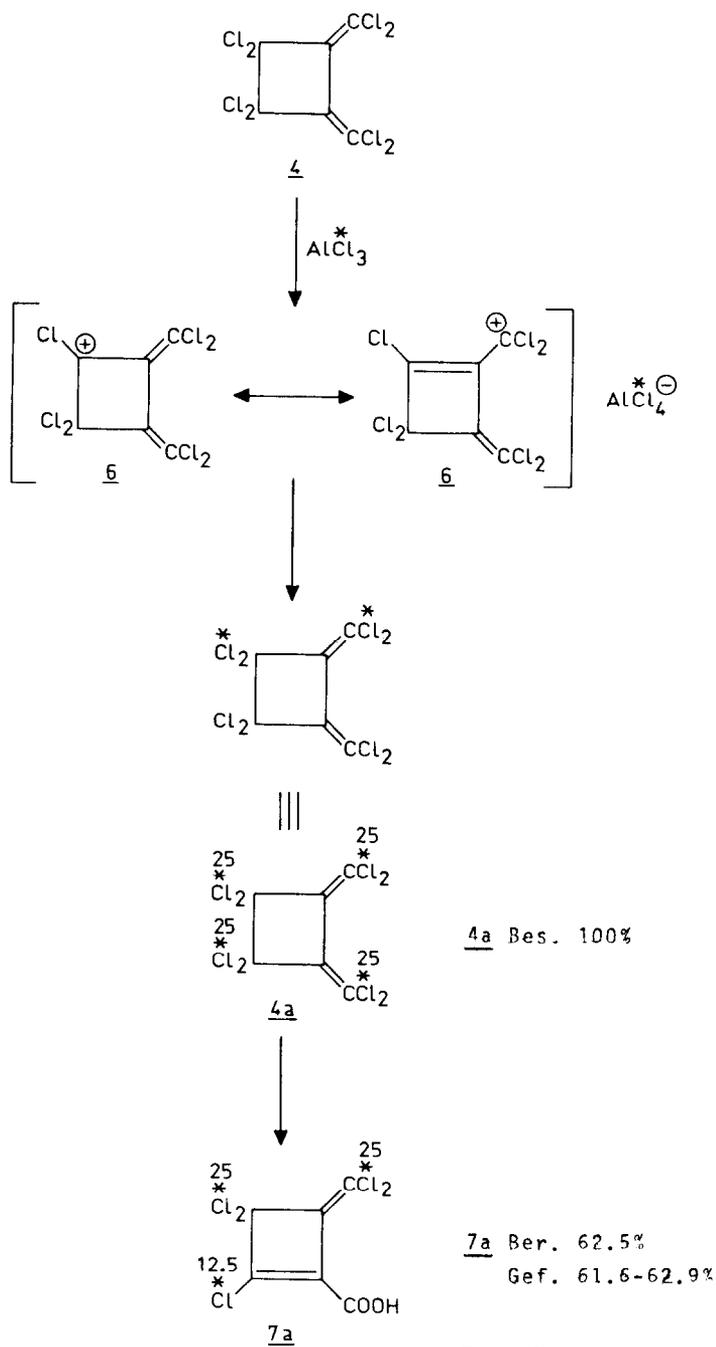
Die früher diskutierte Strukturen für das Reaktionsprodukt aus 3H-Pentachlor-1-propen-(2), Perchlor-1,3,5-hexatrien (1)^{3,4)} oder Perchlor-5-methylen-cyclopenten-2 (5)^{5,6)} werden somit ausgeschlossen, denn solche intermolekulare HCl-Abspaltung sollte mit einem Aktivitätsverlust verbunden sein. Aus 3H-Pentachlor-1-propen-(3- ^{36}Cl) (2a) (s. Formelschema 1) und aus 3H-Pentachlor-1-propen-(1,3- ^{36}Cl) (2b) (s. Formelschema 2) erhaltene markierte Perchlor-1,2-dimethylen-cyclobutane-(^{36}Cl) (4a) besitzen die erwarteten relativen Aktivitäten.

Nichtmarkierte Verbindungen werden durch Ziffern, markierte durch Ziffern und Buchstaben gekennzeichnet. Zahlen an den Formeln sind Prozentangaben zur Verteilung der Radioaktivität.

4a erhält man auch beim Halogenaustausch zwischen 4 und AlCl_3 -(^{36}Cl) in Dichlormethan (1 Stde., 20°C). Austauschversuche sind in homogener Lösung bei den molaren Verhältnissen: AlCl_3 -(^{36}Cl) : 9 4 : 100 CH_2Cl_2 durchgeführt worden. Dabei ist 4 unverändert zurückerhalten worden (identischer Schmelzpunkt und IR-Spektrum). Die Überführung von 4a mit KOH/Dioxan, Wasser²⁾ in die Perchlor-4-methylen-1-cyclobutan-1-carbonsäure-(^{36}Cl) (7a) und der Vergleich der Molaktivität von 4a mit 7a beweisen die statistische Verteilung



Formelschema 2



des ^{36}Cl . Die statistische ^{36}Cl -Markierung bei 4a ist primär über die Carbonium-Zwischenstufe 6 verständlich. (s. Formelschema 3). Die energetische Bevorzugung von $\text{C}_6\text{Cl}_7^{\oplus}$ zeigt auch unser Massenspektrum. Zum Cyclobutyl-Kation wird auf Lit. ⁷⁾ hingewiesen.

^{36}Cl -markiertes Hexachlorpropen ⁸⁾ und Natriumsalz der Trichloressigsäure liefert auch 4a über Perchlorallen.

Die Untersuchungen sind durch die Unterstützung des Bundesministeriums für Bildung und Wissenschaft ermöglicht worden.

Herrn Prof. Dr. F. Boberg danke ich für die anregende Diskussion.

Die Radioaktivitäten wurden mittels Flüssigkeitsszintillationstechnik bestimmt.

Literatur

- 1) F. Boberg und H. Khalaf, J. Labelled Compounds [Brüssel] , im Druck.
- 2) siehe dazu A. Roedig, F. Bischoff, B. Heinrich und G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. 670, 8 (1963); K. Pilgram und F. Korte, Tetrahedron Letters [London] 1962, 883.
- 3) T. van der Linden, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 57, 400 (1938).
- 4) A. Roedig, Experienta [Basel] 4, 305 (1948).
- 5) H.J. Prins, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68, 898 (1949).
- 6) H. van Brederode, H. Gerding und H.J. Prins, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65, 184 (1946).
- 7) H.H. Freedman und A.M. Frantz, J. Amer. chem. Soc. 84, 4165 (1962); Nachr. Chem. Techn. 17, 59 (1969).
- 8) F. Boberg und H. Khalaf, Liebigs Ann. Chem. 741, 153 (1970).