

CHLORAUSTAUSCH ZWISCHEN 1H.2H.3H-PENTACHLORPROPAN UND $AlCl_3-(^{36}Cl)$

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)

Im Rahmen unserer Untersuchungen ¹⁾ über Chlor-C₃-Systeme findet zwischen 1H.2H.3H-Pentachlorpropan (1) ^{2,3)} und $AlCl_3-(^{36}Cl)$ ⁴⁾ erst nach 24 Stdn. ein merklicher Chloraustausch statt. Bei verschiedenen Reaktionszeiten bis 310 Stdn. ist keine Markierung bei 1 am C-2 festgestellt worden.

Austauschversuche sind in homogener Lösung bei 40⁰ durchgeführt worden (molare Verhältnisse: $AlCl_3-(^{36}Cl)$: 9 1 : 100 CH_2Cl_2).

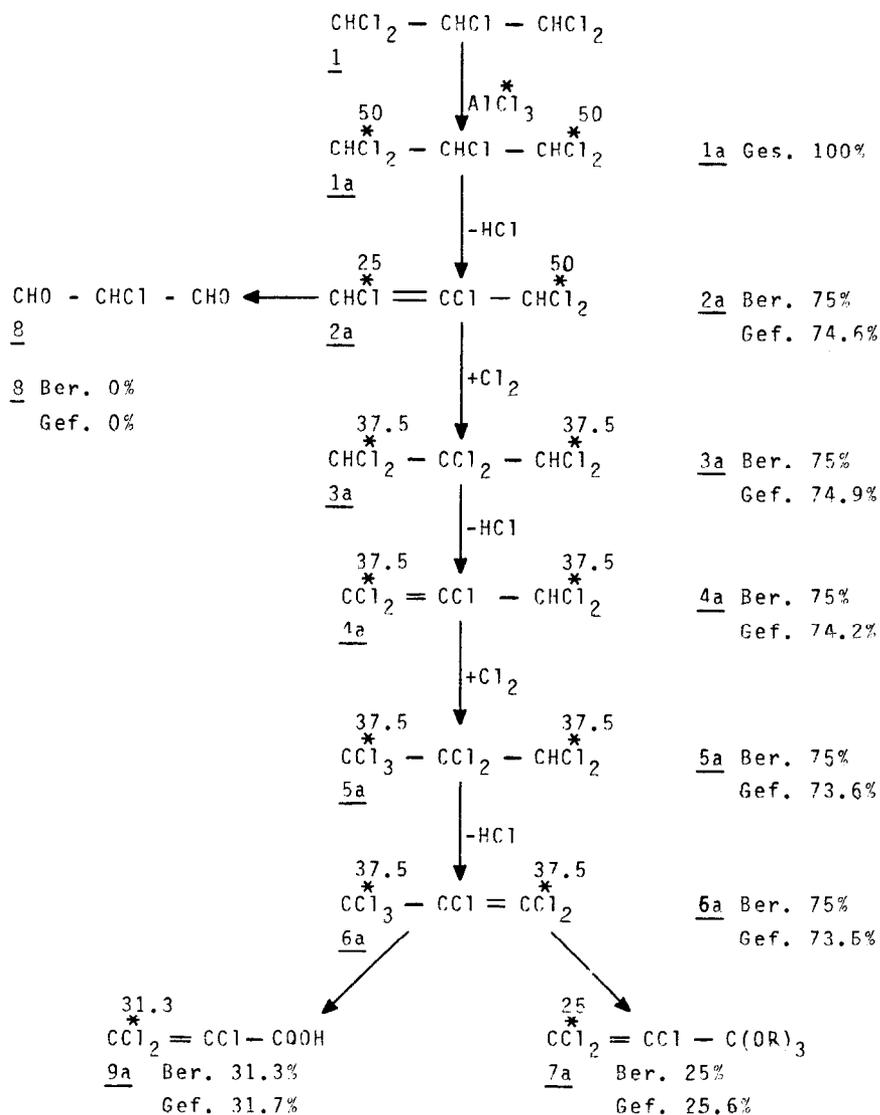
Nichtmarkierte Verbindungen werden durch Ziffern, markierte durch Ziffern und Buchstaben gekennzeichnet. Zahlen an den Formeln sind Prozentangaben zur Verteilung der Radioaktivität. Die Prozentangaben beziehen sich auf 1a.

Folgende Ergebnisse beweisen die endständige ³⁶Cl-Markierung von 1 (s. Formelschema):

- 1) HCl-Abspaltung ³⁾ bei 1a mittels KOH/CH₃OH führt zu 1H.3H-Tetrachlorpropen-(1.3-³⁶Cl) (2a). Dabei wurde die erwartete relative Aktivitätsabnahme von 25% bei 2a gefunden.
- 2) Eliminierung der endständigen Chloratome ^{5,6)} von 2a mit H₂SO₄ liefert nichtmarkierten Chlor-malonsäuredialdehyd (8).
- 3) 2a und dessen Chlorierungsprodukt ³⁾ 1H.3H.Hexachlorpropen-(1.3-³⁶Cl) (3a) sowie von 3H-Pentachlor-1-propen-(1.3-³⁶Cl) (4a) und dessen Chlorierungsprodukt 1H-Heptachlorpropen-(1.3-³⁶Cl) (5a) besitzen die gleichen Mol-

aktivitäten; es findet kein Halogenaustausch zwischen 2a, 3a, 4a, 5a und Cl_2 statt.

Bei 3a, mit gleichwertigen CHCl_2 -Gruppen, wird die statistische Verteilung der Aktivität $\frac{25 \text{ am C-1} + 50 \text{ am C-3}}{2} = 37.5$ am C-1 bzw. C-3 zugrunde gelegt.



- 4) HCl-Abspaltung ³⁾ bei 3a zu 4a und bei 5a zu Hexachlorpropen-(1.3-³⁶Cl) (6a) bestätigt die Nichtmarkierung am C-2; es tritt kein Aktivitätsverlust auf.
- 5) Sowohl die saure Verseifung ^{3,7)} von 6a mit H₂SO₄ über die Perchlorpropenylum-Zwischenstufe ^{8,9,10,11)} zu Trichloracrylsäure-(3-³⁶Cl) (9a) als auch die alkalische ¹²⁾ mit Natriummethylat zu Trichlor-orthoacrylsäuremethylester-(3-³⁶Cl) (7a), welche nach dem S_N2'-Mechanismus verläuft ^{9,11,13)}, stimmen mit den oben genannten Ergebnissen überein.

Die Untersuchungen sind durch die Unterstützung des Bundesministeriums für Bildung und Wissenschaft ermöglicht worden. Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. F. Boberg für die erwiesene Diskussionsbereitschaft.

Die Radioaktivität wurde im Packard-Tri-Carb-Liquid-Scintillationsspektrometer, Modell 3375 mit PPO/Dimethyl-POPPOP in Toluol als Szintillator-System bestimmt. Löscheffekte werden mittels Eichkurve (automatischer äußerer Standard/Zählansbeute) berücksichtigt.

Literatur

- 1) F. Boberg und H. Khalaf, Liebigs Ann. Chem. 741, 153 (1970);
F. Boberg, H. Khalaf und K. Habenstein, J. Labelled Compounds [Brüssel] 7, 155 (1971);
F. Boberg und H. Khalaf, im Druck;
H. Khalaf und K. Kirchhoff, Tetrahedron Letters [London] , im Druck;
H. Khalaf, Tetrahedron Letters [London] , im Druck, Lit. 8 - 11; Lit. 13.
- 2) H.J. Prins und F.J.W. Engelhard, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54, 309 (1935).
- 3) H.J. Prins, J. prakt. Chem. [2] 89, 414 (1914).

- 4) F. Boberg, K. Kirchhoff und Gg. R. Schultze, J. Labelled Compounds [Brüssel] 3, 293 (1967).
- 5) H.J. Prins, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 56, 779 (1937).
- 6) H. Glaser, in Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. VII/1, Sauerstoffverbindungen II, S. 119, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1954.
- 7) J. Böeseken und P. Dujardin, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 32, 97 (1913).
- 8) K. Kirchhoff, F. Boberg, D. Friedemann und Gg. R. Schultze, Tetrahedron Letters [London] 1967, 3861.
- 9) F. Boberg, H. Khalaf und K. Kirchhoff, Tetrahedron Letters [London] 1967, 5181.
- 10) F. Boberg und H. Khalaf, J. Labelled Compounds [Brüssel] , im Druck.
- 11) F. Boberg, H. Khalaf und K. Kirchhoff, J. Labelled Compounds [Brüssel] , im Druck.
- 12) P. Fritsch, Liebigs Ann. Chem. 297, 314 (1897).
- 13) F. Boberg, K. Kirchhoff, D. Friedemann und H. Khalaf, Tetrahedron Letters [London] 1967, 3857.