

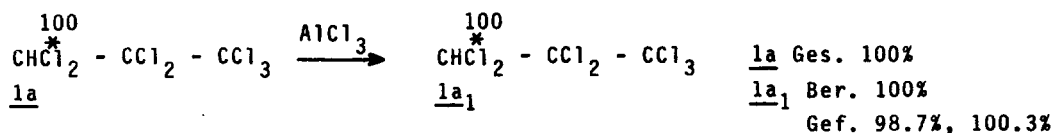
³⁶Cl-MARKIERUNG VON 1H-HEPTA-, OCTACHLORPROPAN UND BENZOTRICHLORIDEN

Hosni Khalaf

Institut für Erdölchemie, 3 Hannover, Am Kleinen Felde 30

(Received in Germany 7 January 1972; received in UK for publication 27 January 1972)

1H-Heptachlorpropan-(³⁶Cl): Bei Austauschzeiten bis 2 Stdn. bei 20° wurde Chlor-austausch ¹⁾ zwischen 1H-Heptachlorpropan (1) ²⁾ und AlCl₃-(³⁶Cl) ³⁾ praktisch nur an der CCl₃-Gruppe gefunden. Der Austausch an der CCl₃-Gruppe ist durch Austauschversuche unter gleichen Bedingungen mit 1H-Heptachlorpropan-(1-³⁶Cl) (1a) ⁴⁾ und nichtmarkiertem AlCl₃ bestätigt worden. Dabei wird bei 1a kein Aktivitätsverlust beobachtet.



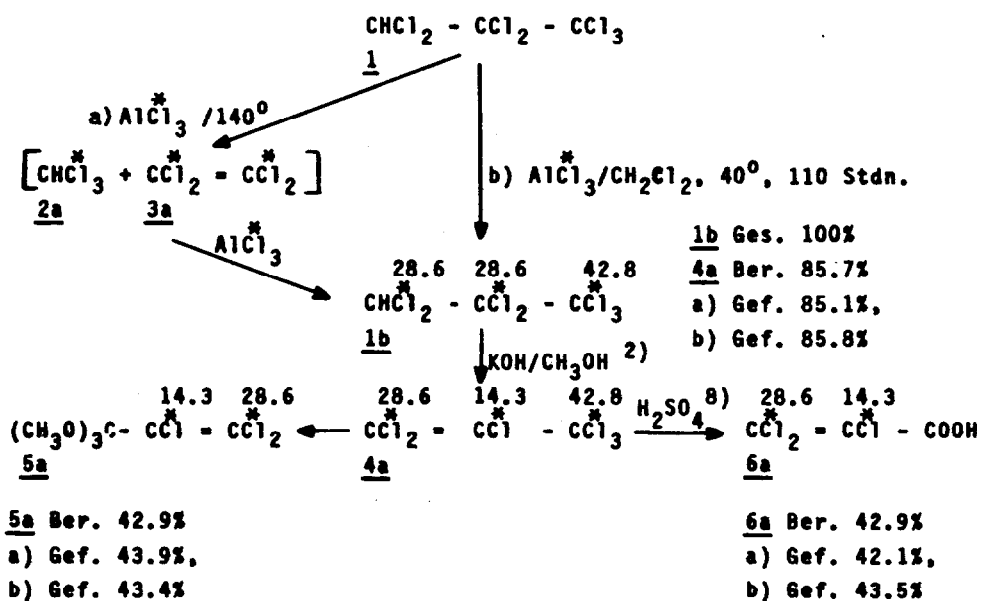
Reaktionsschema 1

Bei Reaktionszeiten von mehr als 2 Stdn. findet zwischen 1 und AlCl₃-(³⁶Cl) Halogenaustausch an allen C-Atomen statt; nach 110 Stdn./40° erhält man statistisch ³⁶Cl-markiertes 1H-Heptachlorpropan (1b).

1b entsteht auch beim Erhitzen von 1 und AlCl₃-(³⁶Cl) nach 1 Stde. auf 140° und nachfolgender langsamer Abkühlung auf 20°. AlCl₃ spaltet 1 bei höherer Temperatur in Chloroform (2) und Tetrachloräthylen (3) ²⁾. Die Spaltprodukte tauschen mit AlCl₃-(³⁶Cl) Chlor aus. Bei langsamer Abkühlung wird 1b aus den ³⁶Cl-ausgetauschten 2a und 3a zurückgebildet. Reaktionsschema 2 bringt die Befunde.

³⁶Cl-markiertes 1 wurde auch ausgehend von 2a, 3a oder AlCl₃-(³⁶Cl) synthetisiert. Die ³⁶Cl-Verteilung bei 1 hängt vom molaren Verhältnis der Reaktionspartner, von Reaktionszeit und Temperatur ab. 2a und 3a wurden beim Erhitzen von 1 mit AlCl₃-(³⁶Cl) gewonnen; 2a und 3a wurden dabei fortlaufend abdestilliert.

1H-Heptachlorpropan-(1.3- ^{36}Cl) ⁴⁾ erhält man bei Chlorierung von 3H-Pentachlor-1-propen-(1.3- ^{36}Cl) ^{4,9)}. 1H-Heptachlorpropane-(1- ^{14}C) ^{10,11)}, -(3- ^{14}C) ⁵⁾ oder -(2.3- ^{14}C) ⁵⁾ sind beschrieben worden.



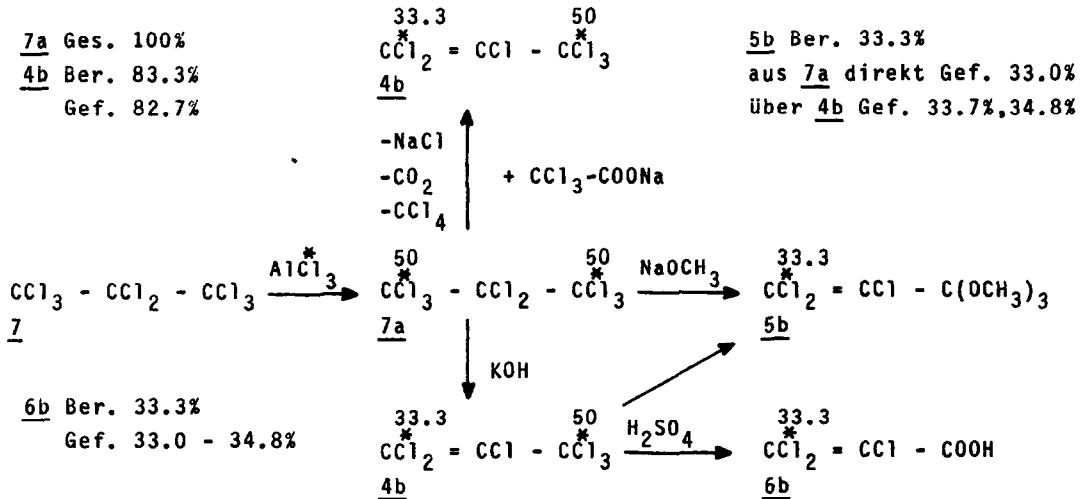
Reaktionsschema 2

Octachlorpropan-(^{36}Cl): Auch Octachlorpropan (7) ²⁾ tauscht mit AlCl_3 -(^{36}Cl)³⁾ - bei Austauschzeiten von 1 Stde. und 24 Stdn. bei 20° - Halogen stark bevorzugt an der CCl_3 -Gruppe aus.

Die folgenden Befunde bringen den Nachweis der ^{36}Cl -Markierung bei 7 (s. Reaktionsschema 3).

- 1) Cl-Eliminierung bei 7a mittels Natriumsalz der Trichloressigsäure ¹²⁾ in Dimethoxyäthan liefert 4b mit der erwarteten relativen Molaktivität.
- 2) Umsetzung von 7a mit Überschuß an $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}/\text{Aceton}$ liefert 5b mit übereinstimmender relativer Molaktivität.
- 3) Ein verunreinigtes 4b wurde aus 7a mit $\text{KOH}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{Aceton}$ erhalten. Das Reaktionsprodukt wurde mit H_2SO_4 ^{3,7,8)} zu 6b sowie mit $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ zu 5b umgesetzt. Die Molaktivität von 6b und 5b stimmt mit den errechneten überein.

Zur Reaktion von gesättigten Perchlorverbindungen mit KOH/CH₃OH/Aceton wird auf Lit. ¹³⁾ hingewiesen.



Reaktionsschema 3

³⁶Cl-markiertes Tetrachloräthylen (3) und Tetrachlorkohlenstoff (8) wurden beim Erhitzen von 7 und AlCl₃-(³⁶Cl) gewonnen.

Benzotrichlorid-(³⁶Cl) (9a) und Chlor-benzotrichloride-(³⁶Cl) (10a - 13a):

Es findet Halogenaustausch zwischen Benzotrichlorid (9), 2-Chlor-benzotrichlorid (10), 4-Chlor-benzotrichlorid (11), 2.4-Dichlor-benzotrichlorid (12) und 3.4-Dichlor-benzotrichlorid (13) und AlCl₃-(³⁶Cl) in Dichlormethanlösung bei 20° und Austauschzeit bei 15 - 1440 Min. statt, und zwar an der CCl₃-Gruppe bei 9 - 13. Das beweist die Überführung von 9a - 13a in die entsprechenden nichtmarkierten Benzoesäuren.

Dem Halogenaustausch mit AlCl₃ ist die Fluorierung mit saurem Fluorierungsmittel am ehesten vergleichbar. Mit SbF₃ oder HF tritt bei 9 (14-16), 10 (15,16), 11 (15,17), 12 (15) oder 13 (18) an der CCl₃-Gruppe Halogenaustausch ein, während Chlor am Kern nicht angegriffen wird.

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

Herrn Prof. Dr. F. Boberg danke ich für die Diskussionen.

Die Austauschversuche sind in homogener Dichlormethanlösung bei den molaren Verhältnissen 1, 7, 10 - 13 bzw. (9):CH₂Cl₂ : AlCl₃-(³⁶Cl) = 9 : 100 (200) : 1 durchgeführt worden.

Radioaktivitäten werden im Packard-Tri-carb-Liquid-Szintillations-Spektrometer Modell 3375 bestimmt. Löscheffekte berücksichtigen wir über das Kanalratenverhältnis mit einem äußeren Ra/Am-Standard.

Literatur:

- 1) F. Boberg, H. Khalaf und K. Kirchhoff, Tetrahedron Letters [London] 1967, 5181.
- 2) H.J. Prins, J. prakt. Chem. [2] 89, 414 (1914).
- 3) F. Boberg, K. Kirchhoff und Gg. R. Schultze, J. Labelled Compounds [Brüssel] 3, 293 (1967).
- 4) F. Boberg und H. Khalaf, J. Labelled Compounds [Brüssel], im Druck.
- 5) F. Boberg, H. Khalaf und K. Kirchhoff, J. Labelled Compounds [Brüssel], im Druck.
- 6) P. Fritsch, Liebigs Ann. Chem. 297, 314 (1897).
- 7) J. Böeseken und P. Dujardin, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 32, 97 (1913).
- 8) F. Boberg und H. Khalaf, J. Labelled Compounds [Brüssel] 3, 255 (1971).
- 9) H. Khalaf, Tetrahedron Letters [London] 1971, 4239.
- 10) F. Boberg, K. Kirchhoff, D. Friedemann und H. Khalaf, Tetrahedron Letters [London] 1967, 3857.
- 11) C.H. Shuford, Jr., D.L. West und H.W. Davis, J. Amer. chem. Soc. 76, 5803 (1954).
- 12) H. Khalaf, Tetrahedron Letters [London] 1971, 4229.
- 13) A. Roedig, G. Voss und G. Kuchinke, Liebigs Ann. Chem. 580, 24 (1953).
- 14) F. Swarts, Bull. acad. roy. Belg. 1920, 389 [C. 32, III (1921)].
- 15) H.S. Booth, H.M. Elsey und P.E. Burchfield, J. Amer. chem. Soc. 57, 2066 (1935).
- 16) Kinetic Chemicals, Inc., Engl. Pat. 391 168 vom 13.4.1933, [C.A. 27, 4813 (1933)].
- 17) I.G. Farbenind. A.G. (Erf.P. Osswald, F. Müller und F. Steinhäuser), Dtsch. Reichs-Pat. 575 593 vom 22.5.1932, [C.A. 27, 4813 (1933)].
- 18) I.G. Farbenind. A.G. (Erf. H. Franz), Dtsch. Reichs-Pat. 745 293 vom 8.5.1933, [C.A. 27, 4414 (1933)].