

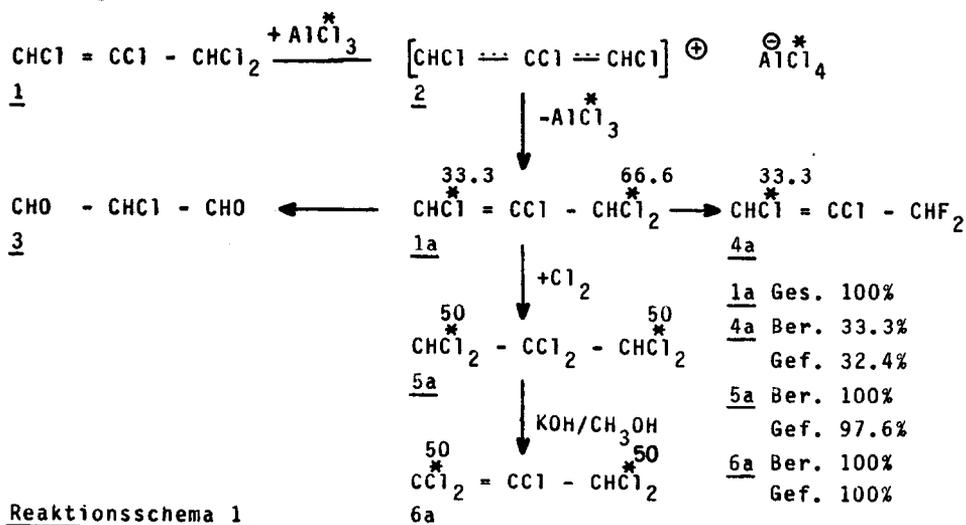
³⁶Cl-MARKIERTES 1H.3H-TETRA-, 3H-PENTACHLOR-1-PROPEN
UND DAS CARBONIUM-ION C₃Cl₅[⊕]

Hosni Khalaf

Institut für Erdölchemie, 3 Hannover, Am Kleinen Felde 30

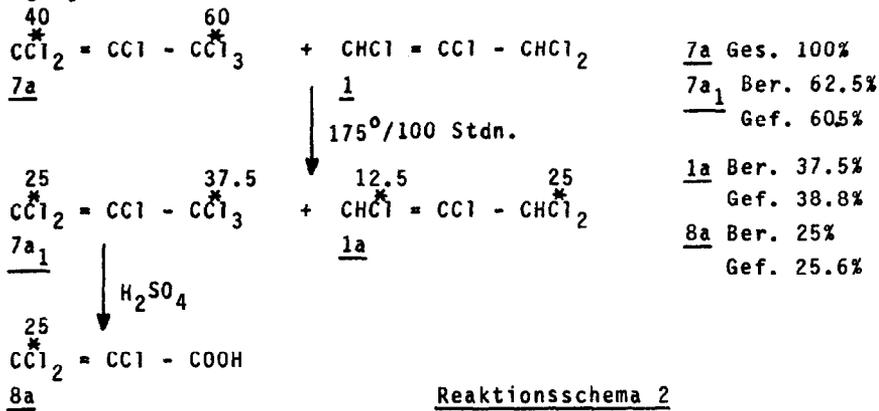
(Received in Germany 7 January 1972; received in UK for publication 27 January 1972)

1H.3H-Tetrachlorpropen-(³⁶Cl) (1a): 1a ist aus 1¹⁾ und AlCl₃-(³⁶Cl)²⁾ in homogener Dichlormethanolösung (2 Stdn. bei 20°) zugänglich. Die Chlorierung ¹⁾ von 1a zu 1H.3H-Hexachlorpropan-(1.3-³⁶Cl) (5a) und die HCl-Abspaltung ¹⁾ bei 5a zu 3H-Pentachlorpropen-(1.3-³⁶Cl) (6a) sind mit keinem Aktivitätsverlust verbunden. 1a, 5a und 6a können danach nicht am C-2 markiert gewesen sein. Weitere Befunde für die endständige ³⁶Cl-Markierung bei 1a sind die Umsetzungen von 1a mit Schwefelsäure zu nichtmarkiertem Chlor-malondialdehyd (3)^{3,4)} und mit SbF₃⁵⁾ zu ³⁶Cl-markiertem 3.3-Difluor-1.2-dichlor-1-propen (4a). Das Gaschromatogramm von 4a zeigt zwei Peaks: cis/trans-4a. Eine symmetrische Carboniumzwischenstufe 2 aus 1 und AlCl₃ erklärt den Halogenaustausch an C-1 und C-3 bei 1. Für 2 sprechen auch ¹H-NMR-Untersuchungen ⁶⁾ und cis/trans-Isomerisierung ⁷⁾ von 1 mit AlCl₃. Bei der Reaktion von 1a zu 4a ist Isomerisierung diskutabel.



Reaktionsschema 1

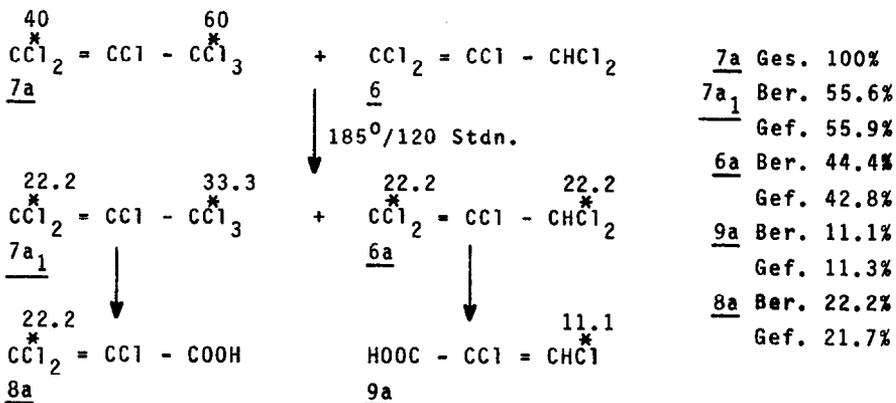
1a entsteht auch nur beim Erhitzen (100 Stdn. bei 175°) von 1 und Hexachlorpropen-(1.3-³⁶Cl) (7a). Es findet statistische ³⁶Cl-Verteilung an C-1 und C-3 bei 1a und 7a statt. Die Übereinstimmung der berechneten und gefundenen Werte (s. Reaktionsschema 2) bei 1a und 7a₁ (beim molaren Verhältnis 1 7a : 1 1) sowie die Umsetzungen von 7a₁ zu Trichloracrylsäure-(3-³⁶Cl) (8a) sprechen für Bildung der Carboniumzwischenstufen C₃H₂Cl₃[⊕] aus 1 und C₃Cl₅[⊕] aus 7a.



Reaktionsschema 2

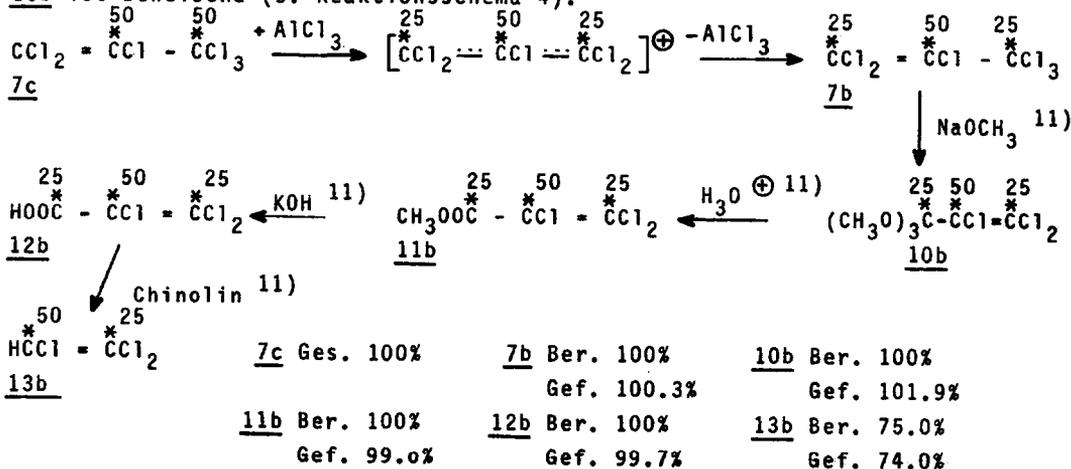
1a ist auch bei HCl-Abspaltung von 1H.2H.3H-Pentachlorpropen-(1.3-³⁶Cl) ⁸⁾ zugänglich.

3H-Pentachlor-1-propen-(³⁶Cl) (6a): 6a ⁹⁾ wurde aus 6 ¹⁾ und AlCl₃-(³⁶Cl) gewonnen. 6a ist auch nur beim Erhitzen von 6 mit 7a (120 Stdn. bei 185°) zugänglich. Dabei verteilt sich beim molaren Verhältnis 1 7a : 1 6 ³⁶Cl statistisch zwischen 7a₁ und 6a an C-1 und C-3. Die relativen Molaktivitäten von 8a und von 3H-Dichloracrylsäure-(3-³⁶Cl) (9a) stimmen überein (s. Reaktionsschema 3). Bildung von C₃HCl₄[⊕] aus 6 bzw. C₃Cl₅[⊕] aus 7 erklären den Befund. Die energetische Bevorzugung von C₃H₂Cl₃[⊕], C₃HCl₄[⊕] und C₅Cl₆[⊕] zeigen auch die Massenspektren von 1, 6 und 7.



Reaktionsschema 3

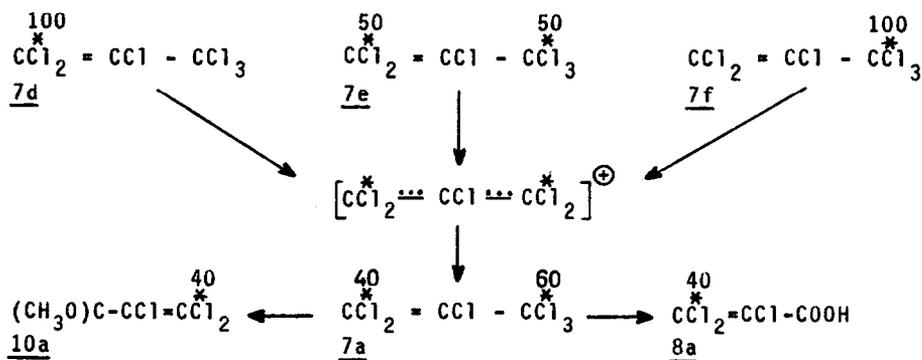
Das Carbonium-Ion C_3Cl_5^+ : Für das C_3Cl_5^+ -Ion ¹⁰⁾ sind weitere Beweise mit ^{14}C und ^{36}Cl gefunden worden. Bei Behandlung von Hexachlor-1-propen-(2.3- ^{14}C) (7c) ¹¹⁾ mit AlCl_3 entsteht Hexachlorpropen-(1.2.3- ^{14}C) (7b). Bildung von C_3Cl_5^+ erklärt den Befund. Die relative Molaktivitätsabnahme von 26% bei 13b ist beweisend (s. Reaktionsschema 4).



Reaktionsschema 4

Zum gleichen Ergebnis führt der Chloraustausch zwischen nichtmarkiertem AlCl_3 und Hexachlorpropenen mit unterschiedlicher ^{36}Cl -Markierung: Hexachlor-1-propen-(1- ^{36}Cl) (7d) ¹²⁾, Hexachlorpropen-(1.3- ^{36}Cl) (7e) ¹³⁾ und Hexachlor-1-propen-(3- ^{36}Cl) (7f) ¹³⁾. Dabei fällt Hexachlorpropen-(^{36}Cl) (7a) mit geringeren Aktivitäten als die eingesetzten 7d, 7e, und 7f an. Diese Aktivitäts-

abnahme erklärt sich durch Halogenaustausch bei 7d, 7e und 7f und AlCl_3 . Überführungen von 7a in 10a ¹²⁾ und 8a ^{2,13)} beweisen die gleichmäßige ^{36}Cl -Markierung am C-1 und C-3 über das $\text{C}_3\text{Cl}_5^{\oplus}$ -Ion (s. Reaktionsschema 5). Die Molaktivitäten von 8a und 10a beziehen sich auf 7a. Die Prozentangaben bei 7d, 7e und 7f geben die Verteilung von ^{36}Cl im Molekül an; sie beziehen sich hier nicht auf 7a.



7a Ges. 100%
10a aus 7d, 7e oder 7f
über 7a Ber. 40%
aus 7d Gef. 41.1%
aus 7e Gef. 40.9%
aus 7f Gef. 40.4%

7a Ges. 100%
8a aus 7d, 7e oder 7f
über 7a Ber. 40%
aus 7d Gef. 40.6%
aus 7e Gef. 40.2%
aus 7f Gef. 40.7%

Reaktionsschema 5

Die Untersuchungen sind durch die Bereitstellung von Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Wissenschaft ermöglicht worden.

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

Die Austauschversuche bei 7c, 7d, 7e und 7f sind in homogener Dichlormethanolösung bei den molaren Verhältnissen 7c - 7f: $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{AlCl}_3 = 9 : 100 : 1$ und 15 Min. bei 20° durchgeführt worden.

Radioaktivitäten wurden im Packard-Tri-Carb-Liquid-Scintillations-Spektrometer Modell 3375 bestimmt.

Literatur:

- 1) H.J. Prins, J. prakt. Chem. [2] 89, 414 (1914).
- 2) F. Boberg, K. Kirchhoff und Gg. R. Schultze, J. Labelled Compounds [Brüssel] 3, 293 (1967).
- 3) H.J. Prins, Recueil Trav. Chim. Pays-Bas 56, 779 (1937).
- 4) H. Glaser, in Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. VII/I, Sauerstoffverbindungen II, S. 119, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1954.
- 5) A.M. Whaley und H.W. Davis, J. Amer. chem. Soc. 70, 1026 (1948).
- 6) K. Kirchhoff, F. Boberg und D. Friedemann, Tetrahedron Letters [London] 1968, 2935.
- 7) H. Khalaf und K. Kirchhoff, Tetrahedron Letters [London] 1971, 3861.
- 8) H. Khalaf, Tetrahedron Letters [London] 1971, 4239.
- 9) F. Boberg und H. Khalaf, J. Labelled Compounds [Brüssel] , im Druck.
- 10) K. Kirchhoff, F. Boberg, D. Friedemann und Gg. R. Schultze, Tetrahedron Letters [London] 1967, 3861.
- 11) F. Boberg, H. Khalaf und K. Kirchhoff, J. Labelled Compounds [Brüssel] , im Druck.
- 12) F. Boberg, H. Khalaf und K. Kirchhoff, Tetrahedron Letters [London] 1967, 5181.
- 13) F. Boberg und H. Khalaf, J. Labelled Compounds [Brüssel] , im Druck.