

<sup>36</sup>Cl-MARKIERUNG VON TRICHLORÄTHYLEN, TRI-, DICHLORPROPAN, DICHLORPROPEN UND  
CHLORPROPANON

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)

Die Untersuchungen zum Halogenaustausch zwischen  $\text{AlCl}_3$ -(<sup>36</sup>Cl) und den organischen Chlorverbindungen: Trichloräthylen (2), 1H.2H-Tetrachloräthan (6), 1.2.3-Trichlorpropan (8) und 2.3-Dichlor-1-propen (9) führen zur gezielten <sup>36</sup>Cl-Markierung.

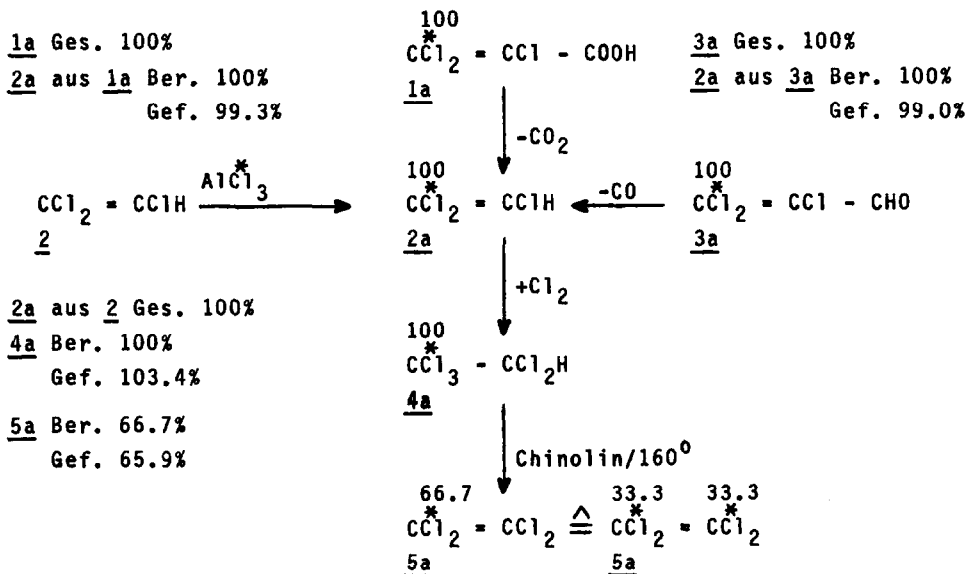
1H-Trichloräthylen-(2-<sup>36</sup>Cl) (2a) (s. Reaktionsschema 1). 2a ist zugänglich bei:

- 1) Decarboxylierung von Trichloracrylsäure-(3-<sup>36</sup>Cl) (1a) mit Chinolin und Cu/Cr-Oxid. 1a erhält man aus Hexachlorpropen-(1.3-<sup>36</sup>Cl) <sup>1)</sup> oder Hexachlor-1-propen-(3-<sup>36</sup>Cl) <sup>2)</sup> und Schwefelsäure.
- 2) Decarbonylierung <sup>3)</sup> von Trichloracrolein-(3-<sup>36</sup>Cl) (3a) mit KOH/H<sub>2</sub>O. 3a ist aus 3H-Pentachlor-1-propen-(1.3-<sup>36</sup>Cl) <sup>4)</sup> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> darstellbar.
- 3) Halogenaustausch zwischen 2 (105.2 g) und  $\text{AlCl}_3$ -(<sup>36</sup>Cl) (1.06 g) bei 20° und nach 120 Stdn. Die Festlegung der <sup>36</sup>Cl-Markierung erfolgt durch Überführung von 2a über 1H-Pentachloräthan-(2-<sup>36</sup>Cl) (4a) zu Tetrachloräthylen-(<sup>36</sup>Cl) (5a). Die relative Aktivitätsabnahme von ca. 33% beweist die <sup>36</sup>Cl-Markierung an der CCl<sub>2</sub>-Gruppe bei 2a.

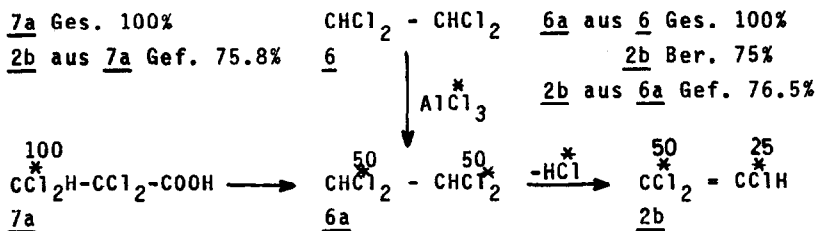
Nichtmarkierte Verbindungen werden durch Ziffern, markierte durch Ziffern und Buchstaben a oder b gekennzeichnet.

Trichloräthylen-(1.2-<sup>36</sup>Cl) (2b) (s. Reaktionsschema 2): 2b erhält man beim Erhitzen von 1H.2H-Tetrachloräthan-(1.2-<sup>36</sup>Cl) (6a) mit Chinolin <sup>5)</sup> bei 160°. 6a ist beim Halogenaustausch zwischen 6 und  $\text{AlCl}_3$ -(<sup>36</sup>Cl) bei 100° und nach 150 Stdn. zugänglich.

2b entsteht auch bei Decarboxylierung von 3H-Tetrachlorpropionsäure-(3-<sup>36</sup>Cl) (7a) mit Chinolin und Cu/Cr-Oxid bei 160°. Das zunächst entstehende 6a aus 7a reagiert unter Eliminierung von Chlorwasserstoff zu 2b. 7a wird durch Chlorierung von 3H-Dichloracrylsäure-(3-<sup>36</sup>Cl) <sup>4)</sup> dargestellt.



Reaktionsschema 1

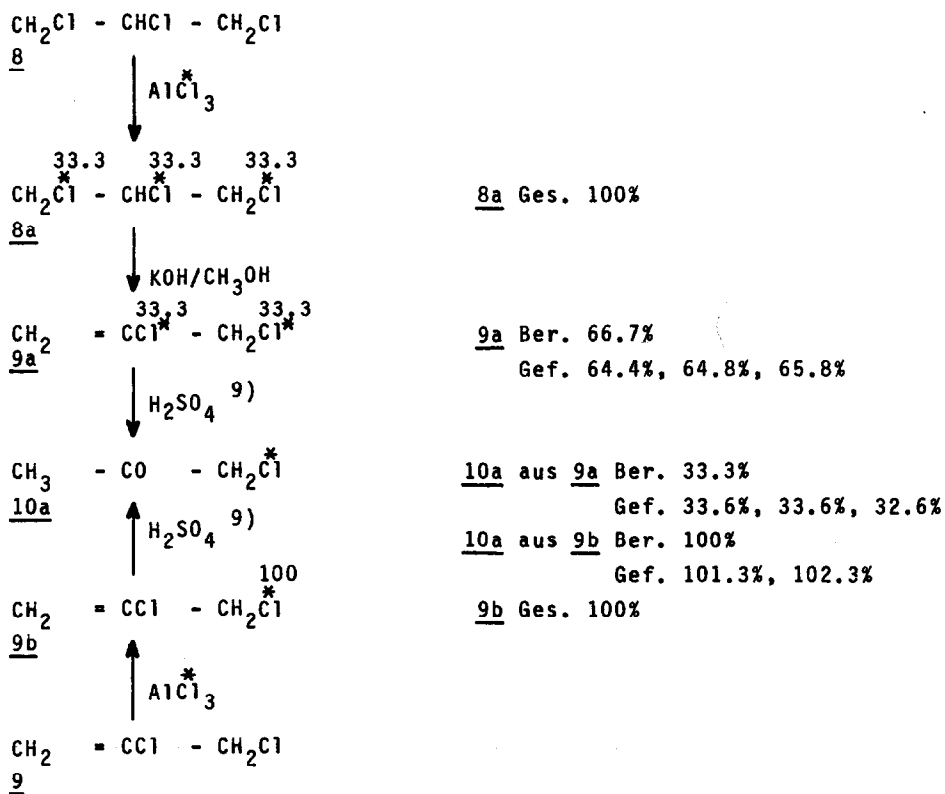


Reaktionsschema 2

Zu <sup>14</sup>C-markierten Trichloräthylenen wird auf Lit. <sup>6-8)</sup> hingewiesen.

1.2.3-Trichlorpropan-(<sup>36</sup>Cl) (8a), 2.3-Dichlor-1-propen-(2.3-<sup>36</sup>Cl) (9a) und Chlorpropanon-(<sup>36</sup>Cl) (10a) (s. Reaktionsschema 3): Statistisch <sup>36</sup>Cl-markiertes 8a wird aus 1.2.3-Trichlorpropan (8) und AlCl<sub>3</sub>-(<sup>36</sup>Cl) nach 60 Min. bei 40° gewonnen. Die gefundene relative Aktivitätsabnahme bei 9a und bei 10a legen

die  $^{36}\text{Cl}$ -Markierung fest.



### Reaktionsschema 3

2.3-Dichlor-1-propen-(3- $^{36}\text{Cl}$ ) (9b) und Chlorpropanon-( $^{36}\text{Cl}$ ) (10a) (s. Reaktionsschema 3):

Nur endständig  $^{36}\text{Cl}$ -markiertes 9b erhält man beim Halogenaustausch zwischen 9 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{AlCl}_3$ -( $^{36}\text{Cl}$ ) nach 30 bzw. 60 Min. bei  $20^\circ$ . Der Beweis der endständigen Markierung bringt die Überführung von 9b in 10a.

Eine symmetrische Carboniumzwischenstufe  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}^{\oplus}$  aus 9 und  $\text{AlCl}_3$  ist wahrscheinlich. Die mit  $^{14}\text{C}$  nachgewiesene Isomerisierung beim Allylchlorid <sup>10)</sup> mit Thionylchlorid stützt unsere Vorstellung.

2.2-Dichlorpropan-( $^{36}\text{Cl}$ ) (11a): 2.2-Dichlorpropan (11) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tauscht mit  $\text{AlCl}_3$ -( $^{36}\text{Cl}$ ) nach 10 Min. bei  $20^\circ$  aus. Dabei tritt keine Isomerisierung ein, denn 11a zeigt wie 11 im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur ein Signal bei

$$\delta = 2.21 \text{ ppm } (\text{CH}_3)_2.$$

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

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. F. Boberg für die Diskussionen.

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

Die Austauschversuche sind in homogener Dichlormethanolösung bei den molaren Verhältnissen 8, 9 bzw. 11 :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  :  $\text{AlCl}_3$ -( $^{36}\text{Cl}$ ) = 9 : 100 : 1 durchgeführt worden.

#### Literatur:

- 1) F. Boberg, K. Kirchhoff und Gg. R. Schultze, J. Labelled Compounds [Brüssel] 3, 293 (1967).
- 2) F. Boberg, H. Khalaf und K. Kirchhoff, Tetrahedron Letters [London] 1967, 5181.
- 3) H.J. Prins, J. prakt. Chem. [2] 89, 414 (1914).
- 4) F. Boberg und H. Khalaf, J. Labelled Compounds [Brüssel], im Druck.
- 5) vergl. Du Pont De Nemours & Co., (Erf. W.H. Vining), Amer. Pat. 2 361 072 vom 24.9.1944, [C.A. 39, 2080 (1945)].
- 6) K. Kirchhoff, F. Boberg, D. Friedemann und Gg. R. Schultze, Tetrahedron Letters [London] 1967, 3861.
- 7) F. Boberg und H. Khalaf, J. Labelled Compounds [Brüssel], im Druck.
- 8) F. Boberg, H. Khalaf und K. Kirchhoff, J. Labelled Compounds [Brüssel] 3, 247 (1971).
- 9) L. Henry, Ber. dtsh. Chem. Ges. 5, 187 (1897).
- 10) J.D. Park, S.L. Hopwood, Jr. und J.R. Lacher, J. org. Chemistry 23, 1169 (1958).