

MARKIERTE VERBINDUNGEN XVII<sup>(1)</sup>  
 TETRACHLORCYCLOPROPEN-(<sup>14</sup>C) UND TETRACHLORCYCLOPROPEN-(<sup>36</sup>Cl)  
 RINGÖFFNUNG IM ALKALISCHEN UND SAUREN MEDIUM.

F. Boberg, H. Khalaf, E. Zörkendörfer und A. Djirsari  
 Institut für Erdölchemie der Tech. Universität  
 Hannover, jetzt Institut für Organische Chemie der  
 Techn. Universität Clausthal, Aubenstelle D-3 Hanno-  
 ver Am Kleinen Felde 30.

\* Medizinische Hochschule Hannover, Institut für Kli-  
 nische Biochemie und Physiologische Chemie.

Received on July 23, 1973

SUMMARY

*Tetrachlorocyclopropene (1) reacts with methanolic sodium methylate to  $\alpha$ -chloro- $\beta$ -methoxy-orthoacrylic acid methyl-ester (3),  $\alpha$ , $\beta$ -dichloro-orthoacrylic acid methylester (4), and  $\beta$ -chloro-orthopropiolic acid methylester (5), in aqueous acidic or alkaline medium to  $\alpha$ , $\beta$ -dichloro-acrylic acid (10)<sup>(6)</sup>. The reactions from 1 to 4 and 10 are studied with <sup>14</sup>C- and <sup>36</sup>Cl-labelled compounds.*

*4 -(<sup>14</sup>C) and 10-(<sup>14</sup>C) both with statistic distribution of <sup>14</sup>C at the C<sub>3</sub>-system are synthesized from trichloroethylene - (1,2-<sup>14</sup>C) via 1H-pentachlorocyclopropane-(1,2,3-<sup>14</sup>C) with non-statistic distribution of <sup>14</sup>C and 1 -(<sup>14</sup>C). 10 -(<sup>36</sup>Cl) with statistic distribution of <sup>36</sup>Cl at the C<sub>3</sub>-system is synthesized from 1H-trichloroethylene-(2-<sup>36</sup>Cl) via 1H-pentachlorocyclopropane-(2,3-<sup>36</sup>Cl) and 1 -(<sup>36</sup>Cl) with nonstatistic distribution of <sup>36</sup>Cl. The distribution of <sup>14</sup>C and <sup>36</sup>Cl is proved by reactions to other labelled compounds. - The trichlorocyclopropenylion as intermediates explains the results.*

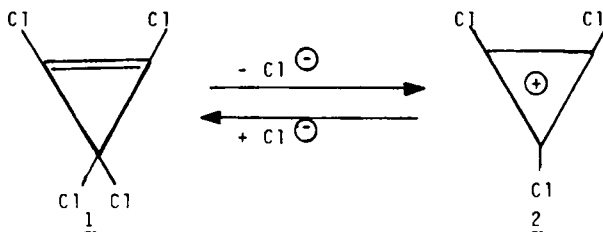
ZUSAMMENFASSUNG

Tetrachlorocyclopropen (1) reagiert mit methanolischem Natriummethylat zu  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -methoxy-orthoacrylsäure-

methylester (3),  $\alpha$ . $\beta$ -Dichlor-orthoacrylsäuremethylester (4) und  $\beta$ -Chlor-orthopropinsäuremethylester (5), im wäßrigen sauren oder alkalischen Medium zu  $\alpha$ . $\beta$ -Dichlor-acrylsäure (10) (6). Die Reaktionen von 1 zu 4 und 10 werden mit  $^{14}\text{C}$ - und  $^{36}\text{Cl}$ -markierten Verbindungen untersucht.

Ausgehend von Trichloräthylen-(1.2- $^{14}\text{C}$ ) werden 4-( $^{14}\text{C}$ ) und 10-( $^{14}\text{C}$ ) jeweils mit statistischer Verteilung von  $^{14}\text{C}$  am  $\text{C}_3$ -System erhalten über 1H-Pentachlorcyclopropan-(1.2.3- $^{14}\text{C}$ ) mit nichtstatistischer Verteilung von  $^{14}\text{C}$  und 1-( $^{14}\text{C}$ ). Ausgehend von 1H-Trichloräthylen-(2- $^{36}\text{Cl}$ ) wird 10-( $^{36}\text{Cl}$ ) mit statistischer Verteilung von  $^{36}\text{Cl}$  am  $\text{C}_3$ -System erhalten über 1H-Pentachlorcyclopropan-(2.3- $^{36}\text{Cl}$ ) und 1-( $^{36}\text{Cl}$ ) mit nichtstatistischer Verteilung von  $^{36}\text{Cl}$ . Folgeprodukte beweisen die Verteilung von  $^{14}\text{C}$  und  $^{36}\text{Cl}$ . - Die Trichlorcyclopropenylum-Zwischenstufe erklärt die Befunde.

Nach unseren Untersuchungen mit  $^{14}\text{C}$ - und  $^{36}\text{Cl}$ -markierten Verbindungen reagiert Hexachlorpropen A) mit methanolischem Natriummethylat nach einem  $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Mechanismus zu Trichlororthoacrylsäuremethylester (2), B) im sauren und C) im alkalischen wäßrigen Medium dagegen nach einem Carbeniummechanismus zu Trichloracrylsäure (3,4). Wir haben uns danach gefragt, ob diese Abhängigkeit des Mechanismus vom Reaktionsmedium auch bei anderen Chlor- $\text{C}_3$ -Verbindungen auftritt, und Tetrachlorcyclopropan (1) bei Bedingungen nach A), B) und C) untersucht. 1 sollte eine besonders große Tendenz zur Carbenium-



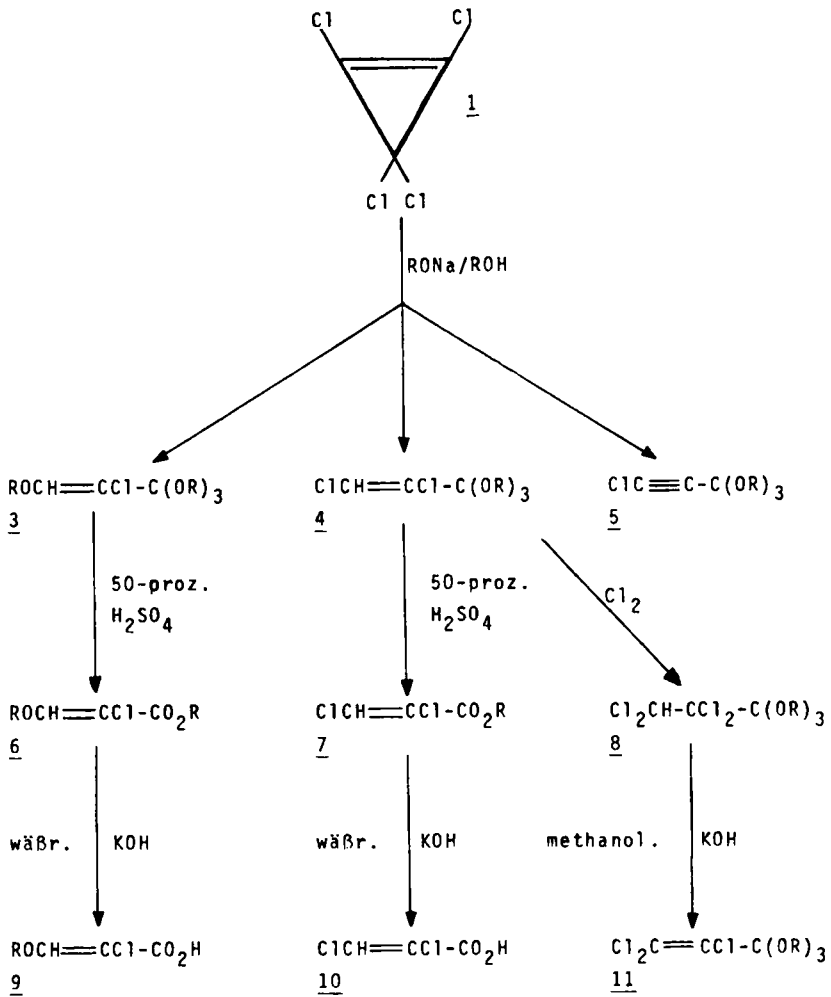
Zwischenstufe zeigen, da das Trichlorcyclopropenyl-Ion (2) nach der Hückel-Regel energetisch ausgezeichnet ist. Das könnte dazu führen, daß im Gegensatz zum Hexachlorpropen mit 1 auch bei Bedingungen nach A) die Carbenium-Stufe auftritt.

Mit den Lewis-Säuren  $\text{AlCl}_3$  (5-11),  $\text{AlBr}_3$  (5),  $\text{FeCl}_3$  (5,6),  $\text{GaCl}_3$  (5),  $\text{SbCl}_5$  (5-7) und  $\text{BBr}_3$  (6,12) als Akzeptoren für das Chloranion ist der Übergang von 1 nach 2 beschrieben worden. - Auf Literaturangaben zur Bildung von Cyclopropenyl-Ionen mit verschiedenen Substituenten aus entsprechenden Halogencyclopropenen mit Lewis-Säuren wird verwiesen (6,13-16).

Der Ring des Tetrachlorcyclopropens wird bei Bedingungen nach A), B) und C) geöffnet.

Zu A): Nach Schema 1 erhalten wir aus 1 mit methanolischem Natrium-methylat die Orthoester 3, 4, 5. Strukturbeweise sind Elementaranalysen, IR-, NMR-Daten und Reaktionen zu den bekannten Verbindungen 6 (6,17), 7 (6,17-19), 9 (20), 10 (6,21,22), 11 (2).

Zu B) und C): Nach Tobey und West (6) reagiert 1 im sauren und alkalischen wäßrigen Medium zu cis- $\alpha$ . $\beta$ -Dichloracrylsäure (10); dabei wird die Trichlorcyclopropenyl-Ion-Zwischenstufe (2) ausgeschlossen, weil die Hydrolyse von Trichlorcyclopropenyl-tetrachloraluminat in hoher Ausbeute 1, aber kein 10 liefert (6a). Beim Diphenylcyclopropenyl- und Triphenylcyclopropenyl-Ion sind die vergleichbaren Reaktionen mit wäßrigem Alkali zum 3-Oxo-1.2-diphenyl-1-propen (23,24) und 3-Oxo-1.2.3-triphenyl-1-propen (24,25) aber bekannt. Ausgehend von Diphenylacetylen und Benzalchlorid-(7- $^{14}\text{C}$ ) synthetisieren D'vakanov und Mitarbeiter (25) 1.2.3-Triphenylcyclopropenylbromid-( $^{14}\text{C}$ ) und erhalten daraus mit Kalilauge 3-Oxo-1.2.3-triphenyl-1-propen-(1.2.3- $^{14}\text{C}$ ) mit statistischer Verteilung von  $^{14}\text{C}$  im  $\text{C}_3$ -System. Sie schließen danach auf die Cyclopropenyl-Ion-Zwischenstufe.



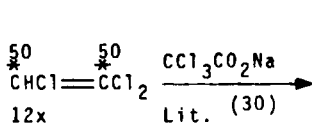
Schema 1: Ringspaltung des Tetrachlorcyclopropens mit methanol.  
Natriummethylat, R = CH<sub>3</sub>

Im folgenden werden nichtmarkierte Verbindungen durch Ziffern,  $^{36}\text{Cl}$ -markierte durch Ziffern und a,  $^{14}\text{C}$ -markierte durch Ziffern und x gekennzeichnet. Zahlen an den Formeln sind Prozentangaben zur Verteilung der markierten Atome, entsprechend der Verteilung der Aktivität. Literaturangaben bei den Schemata beziehen sich auf nichtmarkierte Verbindungen.

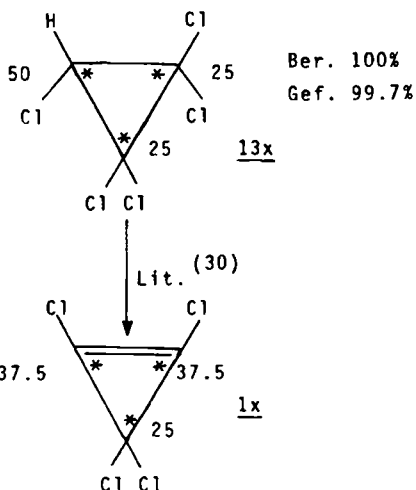
Für Rückschlüsse auf das 1.2.3-Trichlorcyclopropenylion bei der Synthese des Tetrachlorcyclopropens (1) und bei der Umsetzung von 1 nach A), B) oder C) haben wir Untersuchungen mit  $^{14}\text{C}$ - und  $^{36}\text{Cl}$ -markierten Verbindungen durchgeführt.

Ausgehend von handelsüblichem Trichloräthylen-(1.2- $^{14}\text{C}$ ) (12x) und dem von uns früher beschriebenen 1H-Trichloräthylen-(2- $^{36}\text{Cl}$ ) (12a) (26) werden nach Schema 2 und 3 die  $^{14}\text{C}$ - und  $^{36}\text{Cl}$ -markierten Tetrachlorcyclopropene 1x und 1a dargestellt. Unter der Voraussetzung, daß bei der Synthese keine Isomerisierung stattfindet, sind bei 13x und 1x und bei 13a und 1a die markierten Atome nicht statistisch verteilt. Der Vergleich der Molaktivitäten von 1H-Trichloräthylen-(2- $^{36}\text{Cl}$ ) (12a) und daraus nach Schema 3 gewonnenem Tetrachlorcyclopropen-(1.2.3- $^{36}\text{Cl}$ ) (1a) schließt die Isomerisierung aus: Die relativen Molaktivitäten für 1a sollten a) mit Isomerisierung 80.0% und b) ohne Isomerisierung 75.0% betragen. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmt der gefundene Wert von 74.1% mit b) überein.

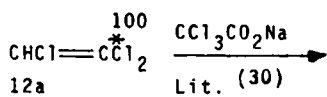
Schema 4 und 5 mit den zugehörigen relativen Molaktivitäten in Tabelle 1 und 2 zeigen, daß nach der Umsetzung von 1a nach A), B) oder C) in den Reaktionsprodukten 4x,  $10x_2$  und  $10x_3$   $^{14}\text{C}$  jeweils statistisch auf das  $\text{C}_3$ -System verteilt ist. Die Trichlorcyclopropenylion-(1.2.3- $^{14}\text{C}$ )-Zwischenstufe 2x erklärt diesen Befund.



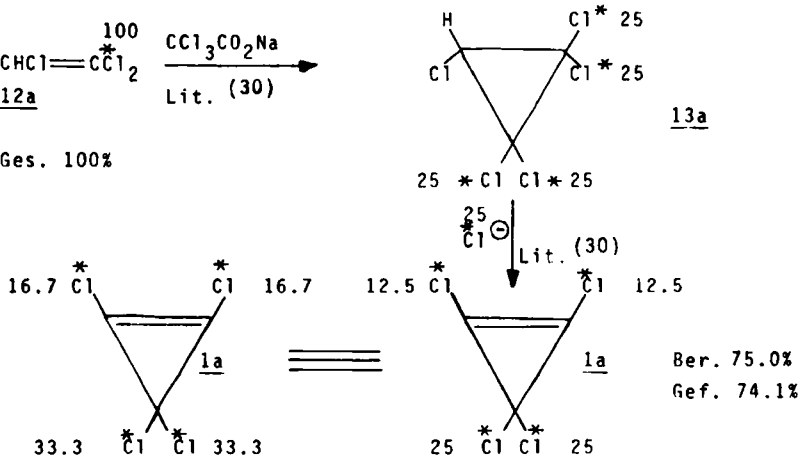
Ges. 100%



Schema 2 <sup>x)</sup>: Synthese von Pentachlorcyclopropan-(1.2.3-<sup>14</sup>C) (13x) und Tetrachlorcyclopropen-(1.2.3-<sup>14</sup>C) (1x), Molaktivitäten in Tab.3

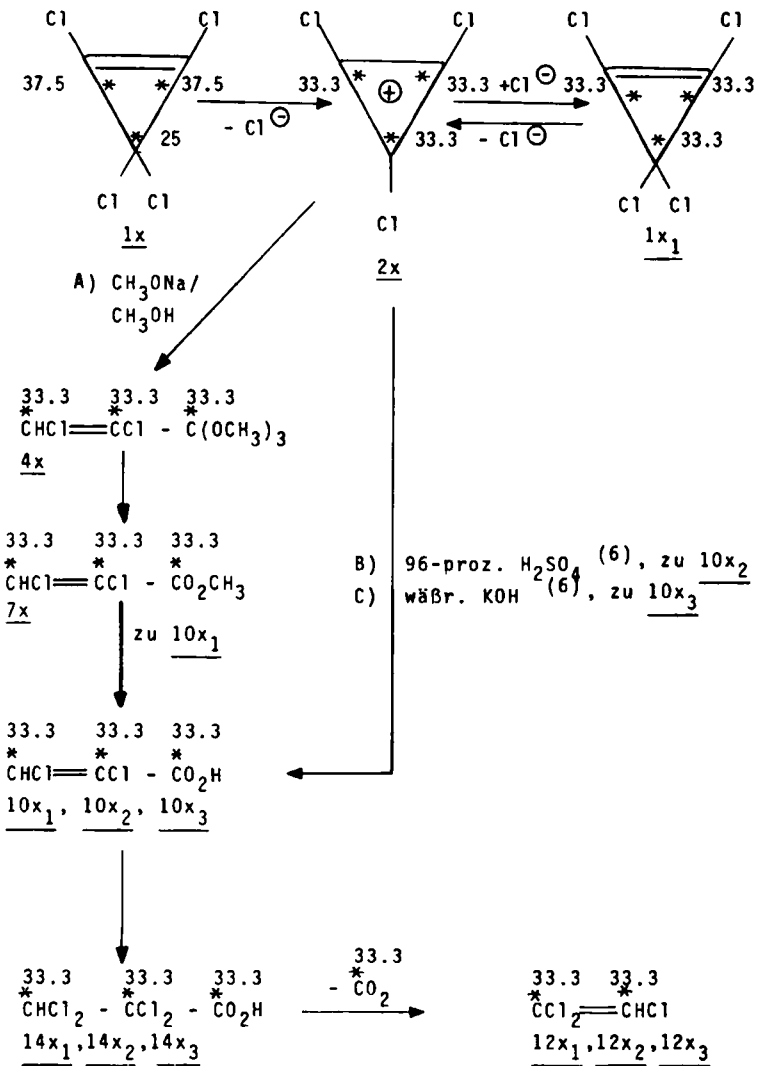


Ges. 100%



Schema 3 <sup>x)</sup>: Synthese von Pentachlorcyclopropan-(2.3-<sup>36</sup>Cl) (13a) und Tetrachlorcyclopropan-(1.2.3-<sup>36</sup>Cl) (1a), Molaktivitäten in Tab.4

<sup>x)</sup> Die quantitative Verteilung der markierten Atome ergibt sich bei Berücksichtigung gleichwertiger Atome.



Schema 4: Tetrachlorocyclopropen-(1.2.3- $^{14}\text{C}$ ) (1x) und Folgeprodukte, relative Molaktivitäten in Tab. 1, Molaktivitäten in Tab. 5

**Tabelle 1:** Relative Molaktivitäten von Trichloräthylenen-( $^{14}\text{C}$ )  $12x$  aus Tetrachlorcyclopropen-( $^{14}\text{C}$ )  $1x$  bzw.  $\alpha$ . $\beta$ -Dichloracrylsäuren  $10x$  in Schema 4, Molaktivitäten in Tab. 5

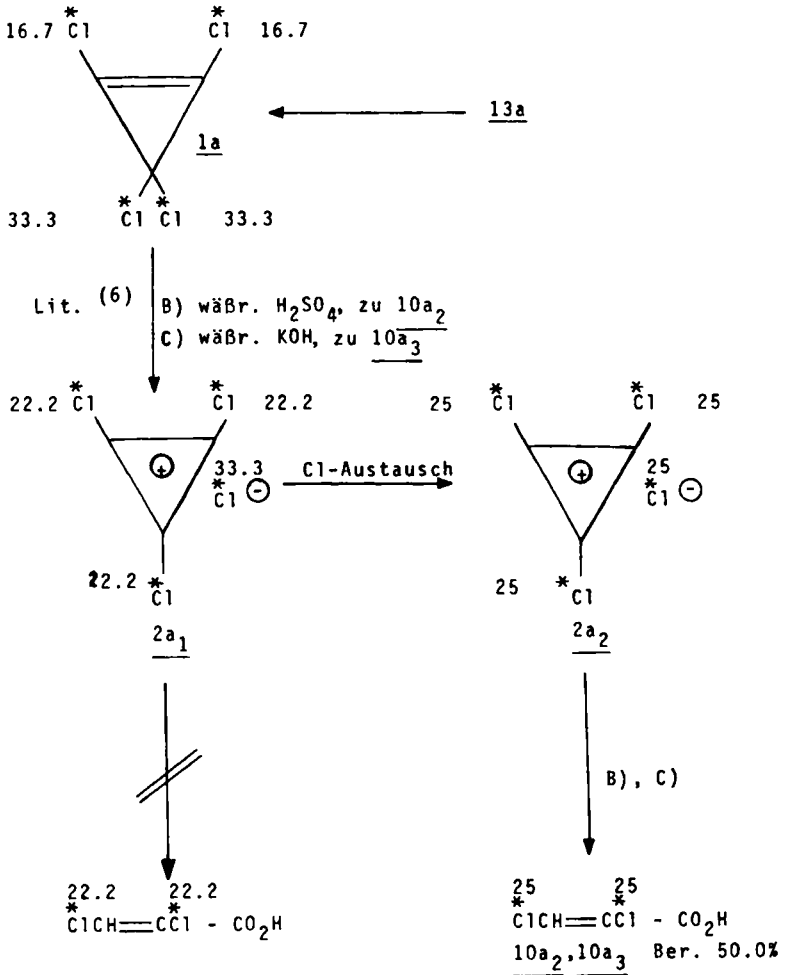
<u>12x</u>	rel. Molaktivität [%]	
	bezogen auf <u>1x</u>	bezogen auf <u>10x</u>
<u>12x<sub>1</sub></u> Ber.	66.7	66.7
Gef.	65.1	67.6
<u>12x<sub>2</sub></u> Ber.	66.7	66.7
Gef.	66.8	68.2
<u>12x<sub>3</sub></u> Ber.	66.7	66.7
Gef.	67.7	68.8

Zur Festlegung der Markierung werden  $4x$ ,  $10x_2$  und  $10x_3$  nach Reaktionsschema 4 in Trichloräthylen-(1.2- $^{14}\text{C}$ ) (12x) überführt, und zwar  $4x$  über  $10x_1$ ,  $14x_1$  in  $12x_1$ ,  $10x_2$  über  $14x_2$  in  $12x_2$  und  $10x_3$  über  $14x_3$  in  $12x_3$ . Dabei müssen bei der Umsetzung von  $10x$  zu  $14x$  Unter- und Oberchlorierung vermieden werden. Bei Unterchlorierung reagiert nicht umgesetztes  $10x$  bei der Decarboxylierung zu schmierigen Produkten; bei Oberchlorierung entstehende Perchlorpropionsäure-( $^{14}\text{C}$ ) liefert bei der Decarboxylierung Tetrachloräthylen-( $^{14}\text{C}$ ), das die Reindarstellung von 12x erschwert.

Bei der Decarboxylierung von  $\alpha$ . $\alpha$ . $\beta$ . $\beta$ -Tetrachlorpropionsäure (14) und Perchlorpropionsäure erwartetes symm. Tetrachloräthan und Pentachloräthan fallen in Chinolin nicht an. Das steht in Obereinstimmung mit Angaben von Vining<sup>(27)</sup>, wonach Tetrachloräthan in Chinolin bei  $160^\circ$  zu Trichloräthylen (12) reagiert.

Die Trichlorcyclopropenylum-Zwischenstufe wird durch die Umsetzungen von Tetrachlorcyclopropen-(1.2.3- $^{36}\text{Cl}$ ) (1a) nach B) und C) zu den  $\alpha$ . $\beta$ -Dichloracrylsäuren-( $\alpha$ . $\beta$ - $^{36}\text{Cl}$ ) 10a<sub>2</sub> und 10a<sub>3</sub> nach





Schema 5: Tetrachlorcyclopropen-(1.2.3- $^{36}\text{Cl}$ ) (1a) und Folgeprodukte, relative Molaktivitäten in Tab. 2, Molaktivitäten in Tab. 6

Schema 5 und der zugehörigen Tabelle 2 bestätigt.

**Tabelle 2:** Relative Molaktivitäten von  $\alpha$ . $\beta$ -Dichloracrylsäuren- ( $^{36}\text{Cl}$ ) 10a aus Tetrachlorcyclopropen- ( $^{36}\text{Cl}$ ) 1a bzw. Pentachlorcyclopropan- ( $^{36}\text{Cl}$ ) 13a nach Schema 3 und 5, Molaktivitäten in Tab. 4 und 6

<u>10a</u>	rel. Molaktivität [%]	
	bezogen auf <u>13a</u>	bezogen auf <u>1a</u>
<u>10a<sub>2</sub></u> Ber.	37.5	50.0
Gef.	37.3	48.9
<u>10a<sub>3</sub></u> Ber.	37.5	50.0
Gef.	37.5	49.2

Die gefundenen relativen Molaktivitäten von 10a<sub>2</sub> und 10a<sub>3</sub> verlangen hier bei 2a<sub>1</sub> den Chloraustausch bis zur statistischen Verteilung bei 2a<sub>2</sub>. Gerade das können wir nach früheren Untersuchungen als Indiz für die Cyclopropenylum-Zwischenstufe werten. Studien mit anderen Chlor-C<sub>3</sub>-Systemen hatten gezeigt, daß der Halogenaustausch am positivierten Kohlenstoffatom durch die hohe Austauschgeschwindigkeit ausgezeichnet ist (3,28,29). Dazu liegt jetzt weiteres Material vor, worüber demnächst berichtet werden soll.

Die Untersuchungen sind durch die Unterstützung des Bundesministeriums für Forschung und Technologie ermöglicht worden. Dafür bedanken wir uns auch an dieser Stelle.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### 1. Allgemeines

Literaturhinweise gelten für die nichtmarkierten Verbindungen. Temperaturangaben sind nicht korrigiert. Schmelzpunkte sind nach Tottoli (Apparat der Fa. Büchi) bestimmt worden.

### 2. Gaschromatographie = GC

Gerät: F7 von Perkin-Elmer; jeweils 2 Trennsäulen: a) 2 m, 1/8", 20-proz. Siliconöl DC 710 auf Chromosorb W-AW-DMCS, b) 2 m, 1/8", 5-proz. Dinonylphthalat auf Kieselgur AW, 0.1 - 0.2 mm, 80 - 150<sup>0</sup> programmiert; Einspritzblock: 250<sup>0</sup>, WLD: 300<sup>0</sup>; Trägergas: 40 ml He/min; Verstärkung: Empfindlichkeitsstufen E1 - E16. Als Reinheitsmaß wird der prozentuale Peakflächenanteil FA benutzt.

### 3. Spektren

IR-Gerät: Perkin-Elmer-Infracord; NMR-Gerät: Varian A60-A (60 MHz), Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ , TMS-Standard.

### 4. Radioaktivitätsbestimmung

Gerät: Tri-Carb-Spektrometer 3375 von Packard; Szintillator: 5.00 g PPO + 0.30 g Dimethyl-POPOP in 1 l Toluollösung; Einwaagen: Analysenwaage, Genauigkeit  $\pm 0.1$  mg; Messung: 10<sup>5</sup> Impulse von ca. 30 mg Probe in 15 ml Szintillatorlösung; Berücksichtigung von Löscheffekten: Kanalratenverhältnis des äußeren Standards (Ra/Am); Molaktivität: aus dem Mittelwert der spezifischen Aktivitäten von 3 Einwaagen.

### 5. Markierte Ausgangsprodukte

#### 5.1. Trichloräthylen-(1.2- $^{14}\text{C}$ ) (12x)

Die Ampulle mit 0.1 mC (0.588 mC/mmol, Fa. Buchler, Braunschweig) wird in der von uns beschriebenen Apparatur (28) geöffnet und mit Trichloräthylen (12, Fa. Riedel-de-Haen, Seelze) verdünnt bis zur Molaktivität  $12.85 \times 10^6$  Zerf./min x mol .

## 5.2. 1H-Trichloräthylen-(2-<sup>36</sup>Cl) (12a)

12a wird aus Trichloracrylsäure-(3-<sup>36</sup>Cl) nach Lit. (26) hergestellt (Arbeitsvorschrift s. Lit. (2)) und mit 12 verdünnt bis zur Molaktivität  $1.599 \times 10^6$  Zerf./min x mol.

## 6. Arbeitsvorschriften für <sup>14</sup>C- und <sup>36</sup>Cl-markierte Präparate

Die Vorschriften nennen maximal umgesetzte Mengen zur Darstellung der markierten Verbindungen.

### 6.1. Pentachlorcyclopropan (13) aus Trichloräthylen (12) und dem Natriumsalz der Trichloressigsäure (NaTA)

12 (Fa. Riedel-de-Haën, Seelze) wird mit  $\text{CaCl}_2$ , dann mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet und danach destilliert. Technisches NaTA (Farbwerke Hoechst) wird im Vakuum (1 Torr) getrocknet. 1.2-Dimethoxyäthan wird mit Natrium getrocknet und destilliert.

Im Dreihalskolben gibt man 800 ml 1.2-Dimethoxyäthan zur 80° warmen gerührten Dispersion von 1500 g NaTA in 2261 g 12. Die Mischung wird 3 Tage lang bei 80° gerührt. Man schüttelt mit 2 l Wasser durch, trennt die organische Phase ab, trocknet mit  $\text{CaCl}_2$  und fraktioniert über eine 15 cm-Füllkörperkolonne. Ausbeute 10 - 15% d.Th., Sdp.<sub>3</sub> 42°, Sdp.<sub>20</sub> 75°, Sdp.<sub>7</sub> 55.5 - 56.0° nach Lit. (30).

Bei der Darstellung von 13x und 13a wird das beim Fraktionieren zurückgewonnene Trichloräthylen-(<sup>14</sup>C oder <sup>36</sup>Cl) mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und wieder mit NaTA umgesetzt.

### 6.2. Tetrachlorcyclopropan (1) aus Pentachlorcyclopropan (13)

Im Dreihalskolben gibt man zu 250 g 13 nach 6.1. die Lösung von 170 g KOH in 240 ml Wasser. Dabei wird gerührt und zeitweilig gekühlt, so daß die Temperatur 80 - 85° beträgt. Nach dem Abkühlen wird mit 120 ml Wasser durchgerührt, bis alles KCl gelöst ist. Man gibt 20 ml konz. Salzsäure zu, trennt die organische Phase ab, trocknet mit  $\text{CaCl}_2$  und fraktioniert über eine 15 cm-Füllkörperkolonne. Ausbeute 70% d.Th., Sdp.<sub>15</sub> 35°, Sdp.<sub>745</sub> 130 - 131° nach Lit. (12).

### 6.3. Umsetzung von Tetrachlorcyclopropen (1) mit methanolischem Natriummethylat (Bedingungen A) zu 3, 4, 5

Im Dreihalskolben tropft man bei 0 - 5° zur gerührten Lösung aus 28.0 g Natrium und 250 ml Methanol innerhalb von 4 h 40.0 g 1 nach 6.2. Nach dem Erwärmen auf Zimmertemperatur wird mit 200 ml Wasser durchgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt und die wäbr. Phase dreimal mit 50 ml Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fraktioniert man über eine 15 cm-Füllkörperkolonne. Es destillieren 2.5 g 5 (7% d.Th.) vom Sdp.<sub>15</sub> 58 - 60°, 14.8 g 4 (33% d.Th.) vom Sdp.<sub>15</sub> 85°. Der Destillationsrückstand liefert nach dem Umkristallisieren aus Normalbenzin 3.5 g 3 (8% d.Th.) vom Schmp. 74 - 75.5°.

#### α-Chlor-β-methoxy-orthoacrylsäuremethylester (3): GC der Aceton-

lösung 1 Peak bei E1, NMR-Singulett für 1H bei  $\delta$  = 6.85 ppm, Singulett für 3H bei  $\delta$  = 3.83 ppm, Singulett für 9H bei  $\delta$  = 3.20 ppm.

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>ClO<sub>4</sub> (196.6) Ber. C 42.76 H 6.66 Cl 18.03 O 32.54

Gef. 42.79 6.46 18.06 32.61

Gef. Mol.-Gew. 199 (osmometrisch in CHCl<sub>3</sub>)

#### α,β-Dichlororthoacrylsäuremethylester (4): GC 1 Peak bei E16,

bei E1 3 weitere Peaks mit kleineren Retentionszeiten und FA <1%, NMR-Singulett für 1H bei  $\delta$  = 6.95 ppm, Singulett für 9H bei  $\delta$  = 3.22 ppm.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (201.1) Ber. C 35.84 H 5.01 Cl 35.27 O 23.87

Gef. 35.96 5.04 35.18 23.99

Gef. Mol.-Gew. 206 (osmometrisch in CHCl<sub>3</sub>)

#### β-Chlororthoproninsäuremethylester (5): GC 1 Peak bei E16, bei

E1 zusätzlicher Peak mit kleinerer Retentionszeit und FA <1%, NMR-Singulett bei  $\delta$  = 3.33 ppm, IR 2220 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>ClO<sub>3</sub> (164.6) Ber. C 43.78 H 5.51 Cl 21.54 O 29.16

Gef. 43.90 5.65 21.54 29.21

Gef. Mol.-Gew. 169 (osmometrisch in CHCl<sub>3</sub>)

#### 6.4. $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -methoxy-acrylsäuremethylester (6) aus 3

6.1 g 3 nach 6.3. werden mit 10 ml 50-proz.  $H_2SO_4$  30 min bei  $25^\circ$  gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Molekularsieb 4 Å getrocknet und destilliert. Ausbeute 4.6 g 6 vom Sdp.<sub>2</sub>  $82^\circ$ , NMR Singulett für 1H bei  $\delta = 7.70$  ppm, Singulett für 3H bei  $\delta = 4.02$  ppm, Singulett für 3H bei  $\delta = 3.76$  ppm;  $\delta = 7.49, 3.96, 3.74$  ppm nach Lit. <sup>(17)</sup> für cis-6.

#### 6.5. $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -methoxy-acrylsäure (9) aus 6

1.2 g 6 nach 6.4. werden mit 3 g KOH in 30 ml  $H_2O$  bei  $40^\circ$  20 min gerührt. Zur homogenen Lösung gibt man 30 ml 50-proz.  $H_2SO_4$ , nimmt ausgefallenes 9 in Äther auf, trocknet mit  $Na_2SO_4$ , destilliert das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus Normalbenzin um. Ausbeute 0.6 g 9 (56% d.Th.), Schmp.  $175^\circ$ , Schmp.  $172 - 174^\circ$  nach Lit. <sup>(20)</sup>, NMR Singulett für 1H bei  $\delta = 12.03$  ppm, Singulett für 1H bei  $\delta = 7.78$  ppm, Singulett für 3H bei  $\delta = 3.97$  ppm.

#### 6.6. $\alpha,\beta$ -Dichloracrylsäuremethylester (7) aus $\alpha,\beta$ -Dichlorortho-acrylsäuremethylester (4)

Im Dreihalskolben tropft man bei Raumtemperatur 10 ml 50-proz.  $H_2SO_4$  zu 10.2 g gerührtem 3 nach 6.3., rührt anschließend noch 0.5 h und trennt die organische Phase ab. Die wäßrige Phase wird zweimal mit 10 ml Äther extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Molekularsieb 4 Å getrocknet und destilliert. Ausbeute 4.9 g 7 (62% d.Th.) vom Sdp.<sub>2</sub>  $32^\circ$ , Sdp.  $125 - 126^\circ$  nach Lit. <sup>(10)</sup>.

#### 6.7. $\alpha,\beta$ -Dichloracrylsäure (10) aus $\alpha,\beta$ -Dichloracrylsäuremethylester (7)

9.0 g 7 nach 6.6. und eine Lösung von 10 g KOH in 50 ml  $H_2O$  werden bei  $35^\circ$  5 h gerührt. Man säuert unter Eiskühlung mit 30 ml 50-proz.  $H_2SO_4$  an, extrahiert ausgefallenes 10 dreimal mit je 50 ml Äther, trocknet mit  $Na_2SO_4$  und destilliert aus einem Claisenkolben. Ausbeute 4.2 g 10 (51% d.Th.) vom Sdp.<sub>2</sub>  $104^\circ$ , Schmp.  $85 - 87^\circ$  (aus 10 ml Benzin), Schmp.  $87 - 88^\circ$  nach Lit. <sup>(29)</sup>, NMR Singulett für 1H bei  $\delta = 7.30$  ppm, Singulett für 1H bei  $\delta = 10.76$  ppm.

### 6.8. Trichlororthoacrylsäuremethylester (11) aus 4 über 8

In 5.0 g 4 nach 6.3. wird 2 h lang Chlor eingeleitet und das rohe 8 (größere Retentionszeit als 4) direkt weiter umgesetzt: Man tropft zu 3.0 g gerührtem rohen 8 die Lösung von 1 g KOH in 5 ml Methanol, schüttelt die Mischung mit 10 ml Wasser durch, äthert aus, trocknet mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand hat im GC die gleiche Retentionszeit wie authentisches 11 nach Lit. (2).

### 6.9. $\alpha$ . $\beta$ -Dichloracrylsäure (10) aus 1 im wäßrigen Medium (Bedingungen B) und C)

#### 6.9.1. Mit Schwefelsäure (Bedingung B)

Im 50 ml-Dreihalskolben gibt man zu 25 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $5^\circ$  innerhalb von 15 min unter Rühren 10.0 g 1 nach 6.2. und rührt anschließend nach Entfernung des Kältebades noch 30 min. Die Lösung wird auf 30 g Eis gegeben, die Mischung mit ausgefallenem 10 dreimal mit 25 ml Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird aus einem Claisenkolben mit 25 cm-Luftkühler destilliert. Ausbeute 6.8 g 10 (84% d.Th.) vom Sdp.<sub>2</sub>  $103^\circ$ , Schmp.  $87 - 87.5^\circ$  (aus 15 ml Benzin), Schmp.  $87 - 88^\circ$  (aus Benzin) nach Lit. (29); NMR siehe 6.7.

#### 6.9.2. Mit Kalilauge (Bedingung C)

Im 100 ml-Dreihalskolben werden bei  $50^\circ$  zur gerührten Lösung von 10 g KOH in 20 ml Wasser innerhalb von 30 min 5.0 g 1 nach 6.2. gegeben. Man rührt noch 8 h bei  $50^\circ$  weiter, säuert unter Eiskühlung mit 50 ml 50-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an, extrahiert dreimal mit je 30 ml Äther, trocknet die vereinigten ätherischen Phasen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und destilliert das Lösungsmittel ab. Ausbeute 2.5 g 10 (63% d.Th.), Sdp.<sub>2</sub>  $104^\circ$ , Schmp.  $85^\circ$  (aus 10 ml Benzin), Schmp.  $87 - 88^\circ$  nach Lit. (29); NMR siehe 6.7.

### 6.10. $\alpha$ . $\alpha$ . $\beta$ . $\beta$ -Tetrachlorpropionsäure (14) aus $\alpha$ . $\beta$ -Dichloracrylsäure (10)

Die Chlorierung ist in  $\text{CS}_2$  beschrieben (31).

Man leitet in die Lösung von 15.2 g 10 nach 6.7. oder 6.9. in 120 ml  $\text{CCl}_4$  Chlor ein, bis im NMR-Spektrum die beiden Signale für 10

(siehe 6.7.) verschwunden sind, destilliert danach das Lösungsmittel bei ca. 15 Torr ab und kristallisiert den Rückstand aus 20 ml  $\text{CCl}_4$  um. Ausbeute 17.4 g 14 (76% d.Th.), Schmp. 75 - 77°, Schmp. 76° nach Lit. (31); NMR Singulett für 1H bei  $\delta$  = 6.33 ppm, Singulett für 1H bei  $\delta$  = 11.40 ppm.

#### 6.11. Trichloräthylen (12) aus $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetrachlorpropionsäure (14)

Im 100 ml-Kolben mit aufgesetzter 15 cm-Vigreux-Kolonnen werden 17.0 g 14 nach 6.10. mit ca. 0.1 g Kupferchromoxid-Katalysator (Fa. Degussa, Frankfurt/Main) und 50 ml Chinolin mit einem Bunsenbrenner vorsichtig erhitzt, bis kein 12 vom Sdp. 75 - 87° mehr übergeht. Man schüttelt das Destillat mit 10 ml 50-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , trennt die organische Phase ab, trocknet sie mit Molekularsieb 4 Å und destilliert. Ausbeute 8.0 g 12 (76% d.Th.) vom Sdp. 86 - 87°, GC-Identitätsnachweis mit authent. 12 nach Lit. (2).

#### 7. Tabellen zur Radioaktivität

In den Tabellen 3 - 6 stehen an den Pfeilen die Arbeitsvorschriften für die Präparate nach 6.

Tabelle 3: Molaktivitäten zu Schema 2

Verbindung	Molaktivität [ $10^6$ Zerf./min x mol]
<u>12x</u>	12.85
	↓ 6.1.
<u>13x</u>	12.89
	→ Verdünnung mit <u>13</u>
	10.22
	↓ 6.2.
<u>1x</u>	10.25

Auf die Aktivitätsbestimmung von 14 ist verzichtet worden, weil 14 im Szintillatorsystem nach 4. schwer löslich ist und unter Gelbfärbung reagiert.



Tabelle 4: Molaktivitäten zu Schema 3

Verbindung	Molaktivität [ $10^6$ Zerf./min x mol]	
<u>12a</u>	1.599	
	↓ 6.1.	
<u>13a</u>	1.555	→ Verdünnung mit <u>13</u> → 0.542
		↓ 6.2.
<u>1a</u>		0.413

Tabelle 5: Molaktivitäten zu Schema 4

Verbindung	Molaktivität [ $10^6$ Zerf./min x mol]		
	A) ( <u>x<sub>1</sub></u> )	B) ( <u>x<sub>2</sub></u> )	C) ( <u>x<sub>3</sub></u> )
<u>1x</u>	2.085	6.690	6.919
	↓ 6.3.	↓	↓
<u>4x</u>	2.058		
	↓ 6.6.	6.9.1.	6.9.2.
<u>7x</u>	2.031		
	↓ 6.7.	↓	↓
<u>10x<sub>1</sub>, 10x<sub>2</sub>, 10x<sub>3</sub></u>	2.008	6.557	6.810
	↓ 6.10.	↓ 6.10.	↓ 6.10.
	↓ 6.11.	↓ 6.11.	↓ 6.11.
<u>12x<sub>1</sub>, 12x<sub>2</sub>, 12x<sub>3</sub></u>	1.357	4.469	4.685

Tabelle 6: Molaktivitäten zu Schema 5

Verbindung	Molaktivität [ $10^6$ Zerf./min x mol]	
<u>1a</u> (aus <u>13a</u> nach Tab. <u>4</u> )	0.413	0.413
	↓ 6.9.1.	↓ 6.9.2.
<u>10a<sub>2</sub></u>	0.202	
		↓
<u>10a<sub>3</sub></u>		0.203

## LITERATURVERZEICHNIS

- 1) XVI. Mitteilung, Zörkendörfer, E., Khorgami, M. und Boberg, F. - J. Labelled Compounds [Brüssel], in Vorbereitung.
- 2) Boberg, F., Khalaf, H. und Kirchhoff, K. - J. Labelled Compounds [Brüssel] 7: 247 (1971).
- 3) Boberg, F. und Khalaf, H. - J. Labelled Compounds [Brüssel] 7: 255 (1971).
- 4) Khalaf, H., unveröffentlichte Versuche.
- 5) West, R., Sado, A. und Tobey, S.W. - J. Amer. chem. Soc. 88: 2488 (1966).
- 6) Tobey, S.W. - Ph. D. Thesis, Univ. of Wisconsin 1965 [Dissertation Abstr. 25: 5571 (1964/65)]: 6a): S. 156.
- 7) Tobey, S.W. und West, R. - J. Amer. chem. Soc. 86: 1459 (1964).

- 8) Farnum, D.G., Chickos, J. und Thurston, P.E. - J. Amer. chem. Soc. 88: 3075 (1966).
- 9) Tobey, S.W. und West, R. - J. Amer. chem. Soc. 86: 4215 (1964).
- 10) West, R., Zecher, D.C. und Goyert, W. - J. Amer. chem. Soc. 92: 149 (1970).
- 11) Eicher, T. und Hansen, A.M. - Chem. Ber. 102: 319 (1969).
- 12) Tobey, S.W. und West, R. - J. Amer. chem. Soc. 88: 2481 (1966).
- 13) Föhlisch, B. und Bürgle, P. - Liebigs Ann. Chem. 701: 67 (1967).
- 14) Breslow, R., Groves, J.T. und Ryan, G. - J. Amer. chem. Soc. 89: 5048 (1967).
- 15) Eicher, T. und Frenzel, G. - Z. Naturforsch. 20b: 274 (1965).
- 16) West, R., Zecher, D.C. und Tobey, S.W. - J. Amer. chem. Soc. 92: 168 (1970).
- 17) Tobey, S.W. und West, R. - J. Amer. chem. Soc. 86: 56 (1964).
- 18) Tobey, S.W. und West, R. - Tetrahedron Letters [London] 1963: 1179.
- 19) Badische Anilin & Soda Fabrik (Erf. Krzikalla, H. und Flickinger, E.) Dtsch. Bundespat. 855 553 v. 13.11.1952 [C.A. 48: 10060 (1954)].
- 20) Shokina, V.V. und Knunyants, I.L. - J. Gen. Chem. U.S.S.R. 25: 723 (1955) [C.A. 50: 2428 (1956)].
- 21) Prins, H.J. - J. prakt. Chem. 89: 414 (1914).
- 22) Roedig, A. und Degener, E. - Chem. Ber. 86: 1469 (1953).

- 23) Breslow, R., Lockhart, J. und Chang, H.W. - J. Amer. chem. Soc. 83: 2375 (1961).
- 24) Krebs, A.W. - Angew. Chem. 77: 10 (1965).
- 25) D'yakonov, I.A., Kostikov, R.R. und Molcanov, A.P. - J. org. Chem. USSR 6: 304 (1970) [C.A. 72: 110857 (1970)].
- 26) Khalaf, H. - Tetrahedron Letters [London] 1972: 817.
- 27) Du Pont de Nemours & Co. (Erf. Vining, W.H.), Amer. Pat. 2 361 072 v. 24.9.1944 [C.A. 39: 2080 (1945)].
- 28) Boberg, F., Kirchhoff, K. und Schultze, G.R. - J. Labelled Compounds [Brüssel] 3: 293 (1967).
- 29) Boberg, F. und Khalaf, H. - J. Labelled Compounds [Brüssel] 7: 417 (1971).
- 30) Tobey, S.W. und West, R. - J. Amer. chem. Soc. 88: 2478 (1966).
- 31) Mabery, C.F. und Smith, A.W. - Ber. dtsh. Chem. Ges. 22: 2659 (1889).