

244. Alfred Roedig und Roland Maier: Diazomethyl-trichlorvinylketon und einige andere Trichlorvinyl-ketone

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg]

(Eingegangen am 30. September 1953)

Die Darstellung von Diazomethyl-trichlorvinylketon aus Trichloracrylsäurechlorid und Diazomethan sowie dessen Überführung in verschiedene substituierte Methyl-trichlorvinyl-ketone werden beschrieben.

Das Chlormethyl-trichlorvinylketon ist ein ausgesprochener Reizstoff, der Hautschädigungen hervorruft.

Von den Chloriden hochhalogener Carbonsäuren ist bisher nur das Trichloracetylchlorid mit Diazomethan umgesetzt worden. Ch. Gränacher, E. Usteri und M. Geiger¹⁾ haben so aus dem entsprechenden Diazoketon mit konz. Salzsäure das 1.1.1.3-Tetrachlor-aceton dargestellt.

Uns interessierten in anderem Zusammenhang bestimmte Polychlor-Verbindungen der C₄-Reihe²⁾, deren Vorstufen durch Einwirkung von Diazomethan auf das leicht zugängliche Trichloracrylsäurechlorid erhältlich sein mußten.

Erwartungsgemäß konnten wir in Anlehnung an die bei anderen Säurechloriden erprobte Arbeitsweise³⁾ das Diazomethyl-trichlorvinylketon (I) und daraus durch Umsetzung mit Chlor- und Bromwasserstoff, mit Chlor und Brom sowie mit Essigsäure die in der folgenden Tafel aufgeführten Trichlorvinylketone ohne besondere Schwierigkeiten gewinnen.

Trichlorvinyl-ketone Cl₂C:CCl·CO·R

Verbindung	Sdp.	Schmp.	n _D ²⁰	d ₂₀	Ausb.
I. R = -CHN ₂	—	52°	—	—	65%
II. R = -CH ₂ Cl	91°/12 Torr	29°	—	—	95%
III. R = -CHCl ₂	97–98°/12 Torr	—	1.5424	1.696	70%
IV. R = -CH ₂ Br	101–102°/12 Torr	—	1.5676	1.891	90%
V. R = -CHBr ₂	133–135°/15 Torr	—	1.5899	2.179	70%
VI. R = -CH ₂ ·OCOCH ₃ ..	119–120°/13 Torr	—	1.5156	1.515	43%

Das Diazoketon I fällt zunächst in gelblichen, lichtempfindlichen Nadeln von stechem, an Meerrettich erinnerndem Geruch an. Es reizt die Schleimhäute, greift die Haut an und verursacht beim Einatmen der Dämpfe Kopfschmerzen. Das reine Produkt ist aber farblos und fast geruchlos. Bei trockenem Erhitzen verpufft es (Zersp. 105°). Im Gegensatz zu anderen Diazoketonen ist es gegen Alkali recht empfindlich.

Die Reizwirkungen des rohen Diazoketons beruhen größtenteils auf seinem Gehalt an Chlormethyl-trichlorvinylketon (II), dessen gleichzeitige Bildung sich niemals ganz vermeiden läßt.

¹⁾ Helv. chim. Acta **32**, 703 [1949].

²⁾ A. Roedig, Angew. Chem. **65**, 402 [1953].

³⁾ F. Arndt, B. Eistert u. W. Partale, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1364 [1927]; F. Arndt u. B. Eistert, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 200 [1935].

Das Keton II besitzt recht unangenehme physiologische Eigenschaften, welche die von anderen als Reizstoffe bekannten α -Halogenketonen an Gefährlichkeit anscheinend übertreffen. In Lösung auf die Haut gebracht, erzeugt es rote, stark brennende Flecken, aus denen sich je nach den Umständen Blasen oder großflächige Ekzeme bilden, deren Heildauer mehrere Wochen beträgt.

Auffälligerweise wirkt das Brommethyl-trichlorvinyl-keton (IV) demgegenüber nur schwach reizend auf die Schleimhäute.

Der Versuch, aus dem Diazoketon I mit verd. Schwefelsäure das Ketol ($R = CH_2OH$) zu gewinnen, führte zu keinem brauchbaren Ergebnis. Das Reaktionsprodukt war äußerst zersetzlich. Unter HCl-Abspaltung wandelte es sich rasch in ein zähes, braunes Öl um. Es ist anzunehmen, daß die Zersetzlichkeit durch die Reaktionsfähigkeit von β -Chloratomen der Trichloracryloyl-Gruppe im Zusammenwirken mit der Oxygruppe hervorgerufen wird, denn der Ketolester VI ist im Vergleich dazu vollkommen beständig.

Die Empfindlichkeit gegen Alkali, die allen Trichloracryloyl-Verbindungen, z. B. dem Trichloracrylsäureester ($R = OC_2H_5$) und dem Trichloracrolein ($R = H$), eigen ist, macht auch den Arndt-Eistertschen Säureaufbau ausgehend von dem Diazoketon I nach dem üblichen Verfahren unmöglich.

Beschreibung der Versuche

Diazomethyl-trichlorvinyl-keton (I): In einen mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben werden 500 ccm einer über Kaliumhydroxyd getr. Ätherlösung von 0.27–0.35 Mol Diazomethan gebracht. Unter kräftigem Rühren und Außenkühlung mit Eiswasser läßt man 24 g Trichloracrylsäurechlorid (0.123 Mol), gelöst in 50 ccm absol. Äther, innerhalb von $\frac{3}{4}$ Stdn. zutropfen. Man läßt noch einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen und engt die Lösung dann i. Vak. bei einer Badtemperatur von höchstens 35° bis auf etwa 50 ccm ein. Beim Kühlen in einer Eis-Kochsalz-Mischung scheidet sich das rohe Diazoketon ab. Nach dem Abpressen auf Ton und mehrfacher Umkristallisation aus Petroläther erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 52°, die sich bei 105° zersetzen; Ausb. 16 g.

$C_4HON_2Cl_3$ (199.4) Ber. C 24.09 H 0.51 Gef. C 24.09 H 0.49

Chlormethyl-trichlorvinyl-keton (II): Die wie oben bereitete ätherische Lösung des Diazoketons I wird i. Vak. auf etwa 100 ccm eingengt. Unter Kühlung und Rühren gibt man so lange konz. Salzsäure tropfenweise zu, bis keine Stickstoffbläschen mehr entweichen (etwa 12 ccm). Hierauf werden noch etwa 5 ccm konz. Salzsäure zugefügt. Man läßt einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen, entfernt den größten Teil des Äthers i. Vak., trennt die wäßrige Schicht ab und destilliert mehrmals unter vermindertem Druck; Ausb. 24.5 g vom Sdp.₁₂ 91°. Das Destillat erstarrt im Eisschrank zu farnförmigen, farblosen Kristallen vom Schmp. 29°.

$C_4H_2OCl_4$ (207.8) Ber. C 23.09 H 0.96 Cl 68.23 Gef. C 23.36 H 1.09 Cl 68.62

Brommethyl-trichlorvinyl-keton (IV): Die aus 24 g Trichloracrylsäurechlorid und Diazomethan wie oben hergestellte Ätherlösung des Diazoketons I wird unter Außenkühlung mit Eis und Rühren allmählich mit etwa 25 ccm 40-proz. Bromwasserstoffsäure versetzt. Die Weiterbehandlung ist die gleiche wie bei II. Das schwach grünlichgelb gefärbte Öl hat den Sdp.₁₂ 101–102°; Ausb. 28 g.

$C_4H_2OCl_3Br$ (252.3) Ber. C 19.04 H 0.80 Cl+Br 73.82
Gef. C 19.32 H 0.98 Cl+Br 73.80

Dichlormethyl-trichlorvinyl-keton (III): 20 g Diazoketon I werden in 120 ccm Kohlenstofftetrachlorid gelöst und unter Eiskühlung 18 Stdn. mit Chlorgas behandelt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird das zurückbleibende Öl i. Vak. destilliert. Nach mehrmaliger Fraktionierung ist der Sdp.₁₂ 97–98° erreicht; Ausb. 17 g.

C_4HOCl_5 (242.3) Ber. C 19.82 H 0.42 Cl 73.15 Gef. C 19.96 H 0.44 Cl 72.82

Dibrommethyl-trichlorvinyl-keton (V): 20 g Diazoketon I löst man in 100 ccm Kohlenstofftetrachlorid und läßt eine Lösung von 16 g Brom in 50 ccm Kohlenstofftetrachlorid unter Kühlung und starkem Rühren langsam zutropfen. Dann läßt man

über Nacht bei Zimmertemperatur stehen und destilliert darauf das Lösungsmittel mit dem überschüssigen Brom i. Vak. ab. Die Destillation ergibt 23.3 g eines gelblichen Öls vom Sdp.₁₅ 133–135°.

$C_4HOCl_3Br_2$ (331.3) Ber. C 14.50 H 0.30 Cl+Br 80.33

Gef. C 14.86 H 0.27 Cl+Br 80.35

Acetoxymethyl-trichlorvinyl-keton (VI): Man löst 20 g Diazoketon I in 50 ccm Eisessig von Zimmertemperatur und läßt diese Lösung allmählich unter Rühren in 50 ccm auf 70° erwärmten Eisessig eintropfen. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung kocht man unter Zusatz von 2 g Kaliumacetat noch 1 Stde. unter Rückfluß, versetzt mit Wasser und äthert aus. Die Ätherlösung wird mit Wasser gewaschen, mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung entsäuert, nochmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Äthers erhält man 10 g eines gelben Öls vom Sdp.₁₃ 119–120°.

$C_6H_5O_3Cl_3$ (231.5) Ber. C 31.13 H 2.17 Cl 45.95 Gef. C 30.91 H 2.18 Cl 47.10

245. Alfred Roedig und Eberhart Degener: Über Trichlor-acrolein

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg]

(Eingegangen am 30. September 1953)

Es werden zwei Verfahren zur Darstellung des Trichlor-acroleins beschrieben, und zwar ein verbessertes Verfahren zur Hydrolyse von 1.1.2.3.3-Pentachlor-propen-(1) mit konz. Schwefelsäure bzw. Oleum und die Reduktion des Trichlor-acrylsäure-ortho-äthylesters mittels Lithiumaluminiumhydrids. Der Aldehyd gibt mit Semicarbazid, Hydrazin und 2.4-Dinitro-phenylhydrazin normale Derivate, nicht aber mit 5.5'-Dimethyl-dihydroresorcin.

Durch Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid auf Trichlor-acrolein oder Trichlor-acrylsäurechlorid wird der Trichlorallylalkohol leicht zugänglich gemacht.

Aldehyde, in denen sämtliche Wasserstoffatome der Alkyl- oder Alkenyl-Reste durch Chlor ersetzt sind, sind bisher nur in geringer Zahl bekannt. So ist an „perchlorierten“ Aldehyden neben dem vielfach bearbeiteten Chloral nur noch das Trichlor-acrolein kurz beschrieben worden.

Nach H. J. Prins^{1,2)} kann man diesen Aldehyd aus 1.1.2.3.3-Pentachlor-propen-(1) (I) durch Hydrolyse mit Schwefelsäure direkt oder nach der Einwirkung von Natriumäthylat über das Acetal gewinnen. Die Versuchsbeschreibung von H. J. Prins ist aber so wenig ausführlich, daß es nicht ohne weiteres möglich ist, den Aldehyd in die Hand zu bekommen. Dies mag der Grund sein, warum sich bis heute kaum jemand mit diesem einfachen Stoff beschäftigt hat. Lediglich die Kondensation von Trichlor-acrolein mit Anisol ist in neuerer Zeit beschrieben worden, jedoch ohne eine Angabe über die Herkunft des Aldehyds³⁾.

Nachdem wir im Zuge unserer Arbeiten über Polychlorverbindungen auf das Trichlor-acrolein als Abbauprodukt eines Polychlor-polyens gestoßen waren⁴⁾, erschien es uns reizvoll, uns näher mit diesem Aldehyd zu befassen,

¹⁾ J. prakt. Chem. [2] 89, 419 [1914].

²⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 261 689; C. 1913 II, 394; Frdl. 11, 1206.

³⁾ P. Müller, Helv. chim. Acta 29, 1560 [1946].

⁴⁾ A. Roedig u. K. Kiepert, Angew. Chem. 65, 267 [1953].