

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.<sub>15</sub> 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.<sub>13</sub> 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<sup>1,2)</sup> 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 Aldehyds<sup>3)</sup>.

Nachdem wir im Zuge unserer Arbeiten über Polychlorverbindungen auf das Trichlor-acrolein als Abbauprodukt eines Polychlor-polyens gestoßen waren<sup>4)</sup>, erschien es uns reizvoll, uns näher mit diesem Aldehyd zu befassen,

<sup>1)</sup> J. prakt. Chem. [2] 89, 419 [1914].

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

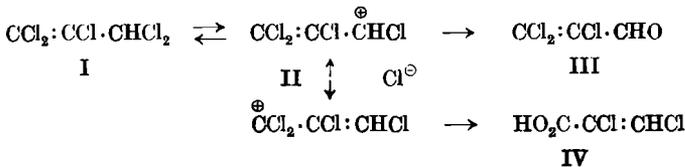
<sup>3)</sup> P. Müller, Helv. chim. Acta 29, 1560 [1946].

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

zumal wir uns davon eine Bereicherung der noch sehr lückenhaften Vorstellungen von der Wirkung der „Perchlorierung“ auf ungesättigte Bindungssysteme und benachbarte funktionelle Gruppen versprochen.

Von den zahlreichen Möglichkeiten zur Synthese eines Aldehyds kommt für das Trichlor-acrolein (III) außer der Darstellung nach Prins nur noch die Reduktion von geeigneten Derivaten der Trichlor-acrylsäure (V) in Frage.

Die Schwierigkeiten, auf dem ersten der genannten Wege zum Ziele zu gelangen, bestehen darin, daß für diese Hydrolyse alkalische Reagenzien von vorneherein ausscheiden<sup>5)</sup>, während sich andererseits unter der Wirkung von starken Säuren infolge der Allylumlagerung des mesomeriefähigen Kations von II<sup>6)</sup> die Bildung von  $\alpha,\beta$ -Dichlor-acrylsäure (IV) als Konkurrenzreaktion sehr störend bemerkbar macht.



In neutralem oder schwach saurem Medium sind die Chloratome der  $\text{CHCl}_2$ -Gruppe, anders als beim Benzalchlorid, aber ähnlich dem Verhalten des *o,o'*-Dichlor-benzalchlorids<sup>7)</sup> praktisch vollkommen unbeweglich. Dementsprechend waren unsere Bemühungen, die Hydrolyse mittels Calciumcarbonats, Ameisensäure, Oxalsäure, Borsäure oder Phosphorsäure herbeizuführen, erfolglos.

In Anbetracht der stark  $\text{HCl}$ -abspaltenden Wirkung von Alkalialkoholaten und der Tatsache, daß sich das Pentachlorpropen (I) unter der Wirkung von Alkali leicht zu einer Verbindung  $\text{C}_6\text{Cl}_8$  von noch nicht vollständig geklärter Konstitution kondensiert<sup>8)</sup>, schien auch der von H. J. Prins<sup>1)</sup> angegebene Weg über das Diäthylacetal wenig Aussicht auf Erfolg zu bieten. Obwohl wir unter Kühlung arbeiteten, gelang es uns nicht, mittels Natriumäthylats einen Ersatz der Allylchloratome ohne gleichzeitige  $\text{HCl}$ -Abspaltung herbeizuführen. Das Hauptprodukt war ein hochsiedendes, gelbliches Öl, dessen Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_6$  sich zu  $\text{C}_6\text{Cl}_8(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  auflösen und somit auf eine Kondensation und Äthoxylierung von zwei Molekülen Pentachlorpropen schließen läßt. Trichlor-acrolein war nach der Behandlung mit konz. Salzsäure in Form seines 2,4-Dinitro-phenylhydrazons nur in Spuren nachweisbar.

Schließlich haben wir, mangels anderer Möglichkeiten, das Ziel vom Pentachlorpropen her zu erreichen, auf das erste Verfahren von H. J. Prins<sup>1)</sup> zurückgegriffen. Indem wir die Umsetzung mit konz. Schwefelsäure bei 25–30° vorzeitig abbrechen, um das gebildete Trichlor-acrolein möglichst bald der weiteren Einwirkung der Säure entziehen zu können, wurde der Aldehyd leicht mit einer Rohausbeute von 75% zugänglich. Wesentlich rascher läßt sich die Reaktion mit 20-proz. Oleum bei etwa 10° durchführen, jedoch sinkt dann die Ausbeute an Trichlor-acrolein infolge Zersetzung und Bildung von  $\alpha,\beta$ -Dichlor-acrylsäure beträchtlich ab.

<sup>5)</sup> Durch wäßrige Alkalien wird Trichlor-acrolein unter Bildung von Trichlor-äthylen und Formiat gespalten.

<sup>6)</sup> Vergl. hierzu A. M. Whaley u. H. W. Davis, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1026 [1948].

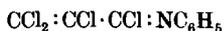
<sup>7)</sup> Fierz-David, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, Wien 1943, S. 156.

<sup>8)</sup> H. J. Prins, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **68**, 898 [1949].

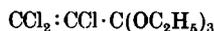
Unter den verschiedenen Methoden zur Überführung einer Carbonsäure in einen Aldehyd, die von uns probiert wurden, haben wir zwei für die Darstellung des Trichlor-acroleins geeignet gefunden, und zwar die Einwirkung von Zinn(II)-chlorid in ätherischer Salzsäure auf das Trichlor-acrylsäurephenylimidchlorid (VI) nach A. Sonn und E. Müller<sup>9)</sup> sowie die Reduktion des Trichlor-acrylsäure-ortho-äthylesters (VII) mit Lithiumaluminiumhydrid.



V



VI



VII

Die Überführung eines Orthoesters in einen Aldehyd bzw. sein Acetal mittels Lithiumaluminiumhydrids ist erstmals von C. J. Claus und J. L. Morgenthau jr. durchgeführt worden<sup>10)</sup>. Weitere Anwendungen des Verfahrens, insbesondere an Orthoestern ungesättigter Säuren sind unseres Wissens nicht bekannt geworden.

Die Reaktion erfordert ziemlich scharfe Bedingungen (höhere Temperaturen und lange Reaktionszeiten), die natürlich die Gefahr einer Hydrierung von Doppelbindungen oder Substitution von Chloratomen erhöhen. Offenbar machen derartige Nebenreaktionen die Isolierung von reinem Trichlor-acrolein-acetal (VIII, S. 1472) tatsächlich unmöglich. Auf eine Reindarstellung des Acetals an dieser Stelle wurde daher verzichtet. Nach der Hydrolyse mit Salzsäure und Reinigung über die Bisulfitverbindung erhielten wir das Trichlor-acrolein in 45-proz. Ausbeute.

Da von allen für eine Synthese des Trichlor-acroleins in Betracht kommenden Vorstufen der Orthoester der Trichlor-acrylsäure am bequemsten zugänglich ist und der Verbrauch an Lithiumaluminiumhydrid bei dieser Darstellungsweise gering ist, kann das Verfahren trotz geringerer Endausbeute in jeder Weise mit der zuvor besprochenen Hydrolysemethode konkurrieren.

Das Trichlor-acrolein ist eine auch in reinem Zustand schwach gelblich-grüne Flüssigkeit vom Sdp. 164° und der Dichte  $d_{20}$  1.597. Der Schmp. liegt bei 13.5°, also etwas höher als ihn Prins<sup>1)</sup> angegeben hat. Die Refraktion ( $n_D^{20}$  1.5395) fanden wir ebenfalls etwas von dem Literaturwert verschieden.

Wie das Acrolein selbst, besitzt das Trichlor-acrolein einen scharfen, stechenden Geruch, der allerdings nicht ganz so stark zu Tränen reizt und eine leichte Nuance von Bittermandeln enthält, womit er auch etwas an den Geruch des Benzaldehyds erinnert.

In konz. Schwefelsäure ist Trichlor-acrolein in der Kälte unzersetzt mit gelber Farbe löslich. Auf Zusatz von Aceton hin schlägt die Farbe nach Rot um. Fuchsin-schweflige Säure wird gerötet; Fehlingsche Lösung reagiert in der Wärme langsam. Mit Pyridin tritt eine intensive Rotfärbung ein, die sich von der bei chlorierten Kohlenwasserstoffen beobachteten Farbreaktion mit Pyridin (Fujiwara-Reaktion) dadurch unterscheidet, daß sie bereits in der Kälte und ohne Zusatz von Alkali erfolgt.

In der Neigung zur Autoxydation steht das Trichlor-acrolein dem Benzaldehyd nur wenig nach. An der Luft bilden sich in kurzer Zeit Kristalle von Trichlor-acrylsäure. Im Gegensatz zum Acrolein zeigt das Trichlor-acrolein keinerlei Neigung zur Polymerisation, so daß man es auch in Abwesenheit von Inhibitoren in verschlossener Flasche beliebig lange aufbewahren kann. Durch starke Oxydationsmittel, z.B. Kaliumpermanganat,

<sup>9)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 1927 [1919].

<sup>10)</sup> J. Amer. chem. Soc. 73, 5005 [1951].

wird es sowohl an der Aldehydgruppe als an der Doppelbindung angegriffen und rasch zu Kohlendioxyd, Wasser und Chlor oxydiert<sup>11)</sup>.

Bemerkenswert sind die Unterschiede, die bei der Einwirkung der üblichen Carbonylreagenzien zwischen dem Chloral, dem einfachsten gesättigten, und dem Trichlor-acrolein, dem einfachsten ungesättigten „perchlorierten“ Aldehyd, hervortreten. Während beim Chloral die Reaktion mit Semicarbazid auf der Stufe der Anlagerung an die CO-Gruppe stehenbleibt<sup>12)</sup> und 2.4-Dinitrophenylhydrazin sogar ein Gemisch verschiedener Produkte unter Beteiligung von Chloratomen liefert<sup>13)</sup>, bilden sich beim Trichlor-acrolein die normalerweise zu erwartenden Derivate.

Auch gegenüber dem Acrolein ergeben sich Abweichungen. So liefert Trichlor-acrolein mit Hydrazinsulfat glatt das in schönen, gelben Nadeln kristallisierende *N.N'*-Bis-[2.3.3-trichlor-allyliden]-hydrazin (Schmp. 131°), wohingegen Acrolein bekanntlich mit 1 Mol. Hydrazin unter Pyrazolinbildung reagiert.

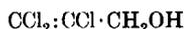
Vom Acrolein unterscheidet sich also das Trichlor-acrolein insofern, als durch die „Perchlorierung“ die Polymerisations- und Additionsfähigkeit der Doppelbindung aufgehoben bzw. stark eingeschränkt ist.

Von den sonstigen möglichen Reaktionen des Trichlor-acroleins haben wir bisher u. a. die Acetalisierung, die Reduktion zum Trichlor-allylalkohol und die Kondensation mit 5.5'-Dimethyl-dihydroresorcin (Dimedon) untersucht.

Die Gewinnung des Acetals VIII war von Interesse, da sich dieses weder aus dem Pentachlor-propen (I) mit Natriumäthylat nach Prins<sup>1)</sup> noch durch Reduktion des Orthoesters VII in reiner Form hatte erhalten lassen. Unter Verwendung von Orthoameisensäure-äthylester als Acetalisierungsmittel verlief die Darstellung aus dem Aldehyd glatt.



VIII



IX

Der Trichlor-allylalkohol (IX), der zu Beginn unserer Arbeit noch unbekannt war, ist kürzlich auf einem ziemlich umständlichen Wege synthetisiert worden<sup>14)</sup>. Wir erhielten ihn leicht und mit guter Ausbeute durch Reduktion von Trichlor-acrolein oder noch einfacher von Trichlor-acrylsäurechlorid mit Lithiumaluminiumhydrid in ätherischer Lösung<sup>15)</sup>.

Im Siedepunkt (185—186°) und Brechungsindex ( $n_D^{20}$  1.5220) war unser Präparat etwas von dem Produkt der amerikanischen Autoren verschieden. Da noch kein kristallisiertes Derivat beschrieben war, haben wir das Phenylcarbamat vom Schmp. 80—81° dargestellt.

Vom Chloral ist bekannt, daß es mit Dimedon weder in der Kälte noch in der Wärme ein charakteristisches Reaktionsprodukt liefert<sup>16)</sup>. Das Trichlor-acrolein ließ sich dagegen leicht schon unter milden Bedingungen in ein

<sup>11)</sup> K. Kiepert, Dipl.-Arbeit Würzburg, 1953.

<sup>12)</sup> A. Kling, Bull. Soc. chim. France [4] 5, 412 [1909].

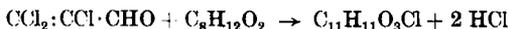
<sup>13)</sup> C. Torres u. S. Brosa, An. Soc. españ. Física Quim. 32, 509 [1934]; C. 1935 I, 382.

<sup>14)</sup> L. F. Hatch u. P. W. McDonald, J. Amer. chem. Soc. 74, 3330 [1952].

<sup>15)</sup> Dagegen lieferte die Reduktion des Trichlor-acrylsäure-äthylesters mit Lithiumaluminiumhydrid keinen reinen Trichlor-allylalkohol.

<sup>16)</sup> D. Vorländer, C. Ible u. H. Volkholz, Z. analyt. Chem. 77, 321 [1929].

Dimedon-Derivat überführen, das keine positive Eisenchlorid-Reaktion mehr gibt und sich erheblich von dem normalen Derivat eines Aldehyds unterscheidet. Die Verbindung (Schmp. 117°) hat die Zusammensetzung  $C_{11}H_{11}O_3Cl$  und ist demnach durch Abspaltung von 2 Moll. HCl zwischen 1 Mol. Trichlor-acrolein und 1 Mol. Dimedon zustande gekommen.



Diese Reaktion läßt erkennen, daß das Trichlor-acrolein bestimmten nucleophilen Reagenzien gegenüber zwei reaktionsfähige Chloratome betätigt, eine Eigenschaft, die auch anderen Verbindungen mit der  $CCl_2:CCl \cdot CO$ -Gruppe z. B. dem Trichlor-acrylsäure-äthylester<sup>17)</sup> und den in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen Trichlorvinyl-ketonen<sup>18)</sup>, eigentümlich zu sein scheint.

Dem Fonds der Chemie sind wir für die Bereitstellung von Geldmitteln sehr zu Dank verpflichtet, ebenso der Firma Elektrochemische Werke Rheinfelden für die Überlassung der Grundchemikalien.

### Beschreibung der Versuche

1.1.2.3.3-Pentachlor-propen-(1) (I): Bei der Darstellung aus 1.1.2.2.3.3-Hexachlor-propan mit siedender 50-proz. Natronlauge nach H. J. Prins<sup>9)</sup> wurden wiederholt kleinere Explosionen beobachtet. Aus diesem Grunde und um die Eigenkondensation des Pentachlor-propens möglichst auszuschalten, wurde das Verfahren abgeändert:

620 g Hexachlor-propan, dargestellt durch Chlorierung von 1.2.3.3-Tetrachlor-propan-(1)<sup>9)</sup>, werden mit 300 ccm Methanol und etwas alkoholischer Phenolphthalein-Lösung vermischt. Unter starkem Rühren trägt man nun langsam einen aus 100 g Ätznatron und 100 ccm Wasser in der Hitze hergestellten und wieder erkalteten Brei ein, wobei die Temperatur auf 20–25° gehalten wird. Sobald die Lösung bleibend rot gefärbt ist, wird die Zugabe der Lauge abgebrochen und noch 1/2 Stde. gerührt. Man säuert mit verd. Schwefelsäure schwach an und gießt in 3 l Wasser. Nach mehrmaligem Auswaschen des Öles wird über Natriumsulfat getrocknet und destilliert; Sdp.<sub>18</sub> 75°,  $n_D^{20}$  1.5360, Ausb. 95%.

Trichlor-acrylsäurechlorid: Die Darstellung von Trichlor-acrylsäure aus Hexachlor-propen<sup>19)</sup> wurde durch Verwendung von 20-proz. Oleum an Stelle von konz. Schwefelsäure verbessert:

246 g Hexachlor-propen (1 Mol) werden mit 240 ccm 20-proz. Oleum kräftig gerührt und gleichzeitig stark gekühlt, so daß die Temperatur 20° nicht übersteigt. Nach 1 Stde. wird die Mischung homogen. Man rührt insgesamt 1 1/2 bis 2 Stdn. und gießt dann unter intensiver Außenkühlung in dünnem Strahl auf Eis. Nach längerem Stehenlassen in der Kälte wird die Trichlor-acrylsäure abgesaugt. Ausb. 85–95%; Schmp. 76° aus Benzin. Die Überführung in das Chlorid erfolgt in bekannter Weise<sup>20)</sup>.

Trichlor-acrylsäureanilid: wird aus Trichlor-acrylsäurechlorid und Anilin in Chloroform bei 0° dargestellt<sup>20)</sup>. Zur Isolierung des Anilids wird vom Anilin-Hydrochlorid abgesaugt und weitgehend eingengt. Nach Zugabe von Petroläther unter Kühlung scheidet sich das Anilid ab; Schmp. 98° aus Petroläther.

<sup>17)</sup> P. Fritsch, Liebigs Ann. Chem. **297**, 315 [1897].

<sup>18)</sup> A. Roedig u. R. Maier, Chem. Ber. **86**, 1467 [1953], voranstehende Abhandlung.

<sup>19)</sup> J. Boeseken u. P. Dujardin, Recueil trav. chim. Pays-Bas **32**, 98 [1913]; H. J. Prins, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **68**, 424 [1949].

<sup>20)</sup> F. Bergmann u. L. Haskelberg, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1438 [1941].

Trichlor-acrylsäure-phenylimidchlorid (VI): 10 g trockenes Trichlor-acrylsäure-anilid werden mit 8.4 g Phosphorpentachlorid in 20 ccm Benzol mäßig erwärmt, so daß sich regelmäßig, aber nicht zu heftig, Chlorwasserstoff entwickelt. Wenn die Gasentwicklung nachläßt, wird stärker erhitzt und schließlich noch  $\frac{1}{4}$  Stde. unter Rückfluß gekocht. Benzol und  $\text{POCl}_3$  werden durch Dest. i. Vak. entfernt. Bei 156–158°/14 Torr gehen 9.5 g Trichlor-acrylsäure-phenylimidchlorid als gelbes, angenehm riechendes Öl über; Ausb. 89%.

$\text{C}_9\text{H}_5\text{NCl}_4$  (269.0) Ber. C 40.18 H 1.87 N 5.20 Gef. C 39.83 H 1.48 N 5.52

Einwirkung von Natriumäthylat auf 1.1.2.3.3-Pentachlor-propen-(1): Zu 32 g Pentachlorpropen in 20 ccm absol. Alkohol läßt man unter Rühren eine Lösung von 7 g Natrium in 190 ccm absol. Alkohol langsam eintropfen, wobei man die Temperatur unterhalb 20° hält. Dann rührt man noch 2 Stdn. bei Raumtemperatur. Nach Absaugen vom NaCl wird der Alkohol i. Vak. entfernt und der Rückstand in Wasser gegossen. Das Öl wird in Äther aufgenommen, die Lösung mehrmals gewaschen und getrocknet. Nach Entfernung des Äthers erhält man durch Destillation unter Verwendung einer Vigreux-Kolonnen folgende Fraktionen:

I. 6.5 g, 65–82°/22 Torr, unreines Pentachlorpropen

II. 2.0 g, 82–120°/22 Torr, Pentachlorpropen + Spuren Acetal

III. 8.3 g, 160–170°/22 Torr, gelbliches Öl,  $n_D^{20}$  1.5461

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_6$  (374.9) Ber. C 32.03 H 2.69 Cl 56.75 Gef. C 32.58 H 2.52 Cl 55.32

Sämtliche Fraktionen wurden 2 Stdn. mit konz. Salzsäure geschüttelt und anschließend mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin versetzt. Nur Frakt. II ergab einen geringen Niederschlag.

### Trichlor-acrolein (III)

1. aus 1.1.2.3.3-Pentachlor-propen-(1). a) mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 30°: 214.5 g Pentachlorpropen (1 Mol) werden mit 200 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 30° intensiv gerührt. Es entwickelt sich viel HCl. Nach 9 Stdn. wird die Reaktion unterbrochen. Die untere, das Trichlor-acrolein enthaltende Schicht wird langsam unter Außenkühlung und Rühren auf Eis gegossen. Die obere Schicht, die aus 120–130 g unverändertem Pentachlorpropen besteht, kann sogleich einem neuen Ansatz zugeführt werden. Das Trichlor-acrolein wird in Äther aufgenommen und die  $\alpha,\beta$ -Dichlor-acrylsäure mit Sodalösung entfernt. Nach dem Waschen, Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Äthers gehen 48–50 g vom Sdp.<sub>12</sub> 57–58° über. Zur weiteren Reinigung löst man in 50 ccm Benzol und schüttelt, anfangs unter Kühlung, mit 100 ccm techn.  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung (25%  $\text{SO}_2$ -Gehalt). Nach 4 Stdn. wird abgesaugt und erst mit  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung, sodann mit Benzol ausgewaschen. Aus der Benzollösung lassen sich noch ca. 4 g Pentachlorpropen zurückgewinnen. Die Bisulfitverbindung suspendiert man in 150 ccm 20-proz. Schwefelsäure und erwärmt unter Rühren bis zur vollständigen Zerlegung auf 60°. Das Öl wird in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit  $\text{NaHCO}_3$  behandelt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wird i. Vak. destilliert (Luftausschluß!). Sdp.<sub>12</sub> 57–58°; Sdp.<sub>760</sub> 164°. Schmp. 13.5°,  $n_D^{20}$  1.5393,  $d_{20}$  1.597; Ausb. 32.5 g.

$\text{C}_3\text{HOCl}_3$  (159.4) Ber. C 22.60 H 0.63 Cl 66.75 Gef. C 22.73 H 0.76 Cl 66.01

Zur Gewinnung der  $\alpha,\beta$ -Dichlor-acrylsäure wird die Sodalösung angesäuert und ausgeäthert. Reinigung durch Destillation aus einem Säbelkolben i. Vak.; farblose Kristalle vom Schmp. 86° aus Benzin.

b) mit Oleum bei 10°: 150 g Pentachlorpropen werden mit 150 ccm 20-proz. Oleum kräftig gerührt, wobei die Temp. auf 10° gehalten wird. Nach 1 Stde. gießt man auf Eis und äthert aus. Die Ätherlösung wird mit Soda neutralisiert und eingeeengt. Reinigung über die Bisulfitverbindung wie oben. Ausb. 28 g Trichlor-acrolein vom Sdp.<sub>12</sub> 57–58°. Aus dem Filtrat der Bisulfitverbindung werden ca. 40 g Pentachlorpropen zurückgewonnen. Die Sodalösung enthält etwa 8 g  $\alpha,\beta$ -Dichlor-acrylsäure.

Unter etwas veränderten Versuchsbedingungen wurden bei gleicher Aufarbeitung u. a. folgende Ausbeuten an Trichlor-acrolein (III) und  $\alpha,\beta$ -Dichlor-acrylsäure (IV) erzielt:

Ansatz	Temp.	Stdn.	III	IV	I (zurück)
260 g I mit 260 ccm konz. $H_2SO_4$ ..	23°	17	22.0 g	2.0 g	187 g
32 g I mit 40 ccm 20-proz. Oleum ..	20°	2	0.3 g	11.0 g	1.6 g
35 g I mit 60 ccm 5-proz. Oleum ...	30°	7	4.0 g	5.0 g	4.5 g

2. aus Trichloracrylsäure-phenylimidchlorid (VI): 12.3 g wasserfreies Zinn(II)-chlorid werden in 60 ccm absol. Äther suspendiert und unter Eiskühlung und Rühren ein kräftiger Strom von trockenem HCl eingeleitet. Sobald das Zinn(II)-chlorid in Lösung gegangen ist, läßt man 9.5 g VI in 15 ccm Äther unter starkem Rühren allmählich zutropfen. Dabei scheidet sich ein gelbes Öl ab, das nach weiterem 2stdg. Rühren zu einer festen Masse erstarrt. Nach Stehenlassen über Nacht werden 70 ccm Wasser zugegeben und der Äther auf dem Wasserbad entfernt. Anschließend wird das Trichlor-acrolein durch Wasserdampfdestillation abgetrennt; Ausb. 1.8 g Rohprodukt.

3. aus Trichloracrylsäure-ortho-äthylester (VII): 46 g VII, dargestellt aus Hexachlorpropen und Natriumäthylat<sup>1)</sup>, werden in 250 ccm siedendem Benzol gelöst. Man gibt 3.6 g  $LiAlH_4$  in 100 ccm Äther langsam tropfenweise in die siedende Lösung und kocht noch weitere 12 Stdn. unter Rückfluß. Zur Aufarbeitung fügt man verd. Schwefelsäure zu, trennt die Benzolschicht ab, trocknet mit Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel unter vermindertem Druck. Das rohe Acetal wird dann 2 Stdn. mit dem gleichen Vol. konz. HCl geschüttelt. Man neutralisiert mit Soda und reinigt das Trichlor-acrolein über die Bisulfidverbindung; Ausb. 12 g vom Sdp. 164° (45% d.Th.).

Zur Darstellung des Semicarbazons werden 1.2 g Semicarbazid-Hydrochlorid in 10 ccm Wasser mit 1.6 g Trichlor-acrolein in 5 ccm Alkohol  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 50° erwärmt; nach 4 Stdn. bei Raumtemp. haben sich 1.5 g farblose, verfilzte Nadeln abgeschieden, die sich bei 218° zersetzen; Reinigung aus Eisessig oder viel Alkohol.

$C_6H_4ON_3Cl_3$  (216.5) Ber. C 22.19 H 1.87 N 19.41 Gef. C 22.42 H 2.10 N 19.25

Zur Darstellung des 2,4-Dinitro-phenylhydrazons<sup>11)</sup> wurde Trichlor-acrolein mit einer gesättigten Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 2 n HCl geschüttelt. Orangefarbene Nadeln aus Aceton; Schmp. 229–230°.

$C_6H_5O_4N_4Cl_3$  (339.5) Ber. C 31.84 H 1.48 N 16.50 Cl 31.33

Gef. C 32.12 H 1.53 N 16.62 Cl 30.66

*N,N'*-Bis-[2,3,3-trichlor-allyliden]-hydrazin entsteht, wenn man 1.6 g Trichlor-acrolein in 5 ccm Alkohol mit 0.8 g Hydrazinsulfat in 40 ccm Wasser  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 50° erwärmt. Nach mehrstdg. Stehenlassen bei Raumtemp. haben sich 0.9 g Azin abgeschieden. Umkristallisation aus Alkohol-Benzol: gelbe Nadeln vom Schmp. 131°.

$C_6H_2N_2Cl_3$  (314.8) Ber. C 22.90 H 0.64 N 8.88 Gef. C 23.04 H 0.69 N 8.54

Trichlor-acrolein-diäthylacetal (VIII): 4.8 g Trichlor-acrolein werden mit 4.8 g Orthoameisensäure-äthylester und 40 mg  $NH_4Cl$  in 7 ccm absol. Alkohol 25 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernung der niedrigsiedenden Reaktionsprodukte gehen unter Benutzung einer Vigreux-Kolonne 5.8 g vom Sdp.<sub>14</sub> 98–99° über;  $n_D^{25}$  1.4746.

$C_7H_{11}O_2Cl_3$  (233.5) Ber. Cl 45.55 Gef. Cl 45.52

Kondensationsprodukt von Trichlor-acrolein und Dimedon: 0.55 g Trichlor-acrolein werden mit 1.0 g Dimedon in 60 ccm 50-proz. Alkohol 1 Stde. auf 50° erwärmt. Nach dreitägigem Stehenlassen erhält man 0.5 g farblose Kristalle. Reinigung aus 50-proz. Alkohol; Schmp. 117–117.5°.

$C_{11}H_{11}O_3Cl$  (226.7) Ber. C 58.28 H 4.89 O 21.19 Cl 15.64

Gef. C 58.12 H 5.01 O 21.00 Cl 15.97

Mol.-Gew. 215 (Rast), 225, 228 (kryosk. in Benzol)

Trichlor-allylalkohol (IX). a) aus Trichlor-acrolein: Zu 16 g Trichlor-acrolein in 30 ccm absol. Äther läßt man unter Rühren und Kühlen mit Eis-Kochsalz langsam 1.1 g  $\text{LiAlH}_4$  in 30 ccm Äther zutropfen. Man rührt noch 1 Stde. und zersetzt unter Eiskühlung mit 10-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Nach dem Waschen und Trocknen des Äthers wird i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>19</sub> 92°, Sdp.<sub>760</sub> 185–186°; Ausb. 10 g.

$\text{C}_3\text{H}_5\text{OCl}_3$  (161.4) Ber. C 22.32 H 1.87 Cl 65.89 Gef. C 22.50 H 1.88 Cl 65.02

b) aus Trichlor-acrylsäurechlorid: 12 g Trichlor-acrylsäurechlorid in 25 ccm absol. Äther werden langsam unter Rühren und Eiskühlung in eine Lösung von 1.4 g Lithiumaluminiumhydrid in 75 ccm Äther getropft. Es fällt sofort ein weißer Niederschlag aus. Man rührt noch  $\frac{1}{2}$  Stde. bei Raumtemp. und fügt dann unter Kühlung 10-proz. Schwefelsäure zu. Aufarbeitung wie vorher; Ausb. 6.5 g vom Sdp. 185–186°.

Trichlor-allyl-phenylcarbamat: 1.8 g Trichlor-allylalkohol erhitzt man mit 1.2 g Phenylisocyanat 4 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß auf dem Wasserbad. Nach längerem Stehenlassen bei Raumtemp. verfestigt sich die Masse teilweise. Durch Zugabe von etwas Petroläther wird die Kristallisation vervollständigt. Farblose Nadeln aus Petroläther vom Schmp. 80–81°; Ausb. 2.0 g.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{NCl}_3$  (280.5) Ber. C 42.82 H 2.88 N 4.99 Gef. C 43.04 H 2.71 N 5.12

---

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Clemens Schöpf, Darmstadt. Redaktion: Dr. Albert Ellmer, Freiburg i. Br.  
Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage)  
Weinheim/Bergstr.; Druck: Druckerei Winter Heidelberg.

Copyright 1953 by Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. Printed in Germany. Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die der Übersetzung. Kein Teil dieser Zeitschrift darf in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. – All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photostat, microfilm, or any other means, without written permission from the publishers. – Preis jährlich DM 100.–; Einzelheft DM 8.50. Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf eines Halbjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.