

ALFRED ROEDIG, FERDINAND HAGEDORN und
GOTTFRIED MÄRKL

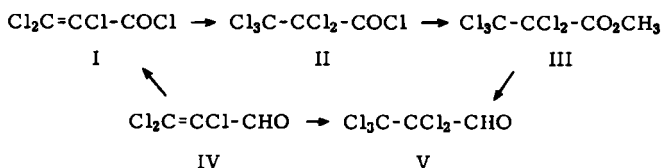
Synthese und Reaktionsweise des Perchlorpropanals

Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

(Eingegangen am 10. Juni 1964)

Perchlorpropanal ist durch Chlorierung von Trichloracrolein bzw. Reduktion von Perchlorpropionsäure-methylester leicht zugänglich. Es werden Reaktionen dieses Aldehyds beschrieben mit N-Basen, Carbonsäureamiden, GRIGNARD- bzw. WITTIG-Reagentien, Aromaten und Dimethylphosphit, sowie durch Basen bewirkte und thermische Fragmentierungen. Das Reaktionsverhalten wird mit dem des Chlorals verglichen, von dem es in mancher Hinsicht nicht unerheblich abweicht.

Während das Chloral seit seiner Entdeckung durch J. v. LIEBIG¹⁾ Gegenstand zahlreicher Untersuchungen war, ist das nächst höhere Glied in der homologen Reihe der perchlorierten gesättigten aliphatischen Aldehyde, Perchlorpropanal (V), immer noch unbekannt. Wir haben schon vor einigen Jahren die Synthese von V auf zwei verschiedenen Wegen in Angriff genommen²⁾.



Das durch Chlorierung von Trichloracrylsäurechlorid (I) leicht zugängliche Perchlorpropionsäurechlorid (II)³⁾ wurde in den Methylester III übergeführt und dieser der „Tiefemperaturreduktion“ mit Lithiumalanat⁴⁾ unterworfen, worauf die Hydrogensulfitverbindung von V in 60-proz. Ausbeute anfiel. Wesentlich besser gelang die Darstellung von V durch „Tiefemperaturchlorierung“ (–50°) von Trichloracrolein (IV) (Rohausbeute 70%). Bei der Hochtemperaturchlorierung hat die Substitution vor der Addition den Vorrang, so daß IV in ein Gemisch der Säurechloride I und II übergeht.

Der reine Aldehyd V ist eine farblose, wachsartige Masse von charakteristischem, tränenreizendem Geruch, die sich langsam schon bei Raumtemperatur zersetzt. Der Zersetzungspunkt (173–178°) liegt im Vergleich zum Schmelzpunkt des Chlorals (–57.5°) ungewöhnlich hoch.

Ein Hydrat kann nicht vorliegen, denn das IR-Spektrum zeigt keine Absorption im OH-Bereich, wohl aber eine CO-Bande bei 1764/cm, die sich beim Chloral fast an gleicher Stelle

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 1, 189 [1832].

²⁾ A. ROEDIG, G. MÄRKL und S. SCHÖDEL, Angew. Chem. 69, 240 [1957].

³⁾ M. J. BÖESEKEN und P. DUJARDIN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 32, 98 [1913]; s. a. A. ROEDIG und H. LUNK, Chem. Ber. 87, 974 [1954].

⁴⁾ A. ROEDIG und G. MÄRKL, Liebigs Ann. Chem. 659, 3 [1962].

(1762/cm) wiederfindet. Gegenüber den chlorfreien Grundverbindungen Acetaldehyd (1740/cm) und Propionaldehyd (1739/cm) sind die CO-Frequenzen um 22 bzw. 25/cm erhöht.

Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung bestätigen das Vorliegen des monomeren Aldehyds V. Die Höhe des Zersetzungspunktes wird durch den Vergleich der Werte der Tab. verständlich, der die Maßgeblichkeit der perchlorierten Gruppe für die absolute Lage der Fixpunkte erkennen läßt.

Schmelz- und Siedepunkte von Polychlorverbindungen

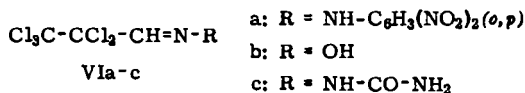
Verbindung	Sdp.	Verbindung	Sdp./Torr	Verbindung ⁸⁾	Schmp.
CCl ₄	77°	Cl ₂ C=CCl ₂	121°	CCl ₃ CCl ₃	187°
CCl ₃ CHO	98°	Cl ₂ C=CClCHO	57–58°/126)	CCl ₃ CCl ₂ CHO	178° (Zers.)
CCl ₃ CH ₂ OH	151° ⁵⁾	Cl ₂ C=CClCH ₂ OH	88–89°/167)	CCl ₃ CCl ₂ CH ₂ OH	208° ⁹⁾

Im chemischen Verhalten zeigt das Perchlorpropanal bei grundsätzlicher Übereinstimmung erhebliche Abweichungen vom Chloral, die im wesentlichen auf den relativ schwachen –I-Effekt der perchlorierten Gruppe und auf eine verminderte Halogenbeweglichkeit zurückzuführen sind. So fehlt dem Perchlorpropanal die für Chloral typische relativ leichte Polymerisierbarkeit¹⁰⁾ sowie jegliche Neigung zur Bildung eines Hydrates und von stabilen Halbacetalen.

Bei Zugabe von Alkoholen tritt zwar eine starke Erwärmung auf, jedoch läßt sich anschließend kein Halbacetal isolieren. Die Chloralhalbacetale sind im Vergleich dazu sehr stabile Verbindungen¹¹⁾. UV-spektroskopisch ist die Halbacetalbildung durch Verschiebung des Absorptionsmaximums nach kürzeren Wellenlängen¹²⁾ auch bei V leicht nachzuweisen. Der Vergleich der UV-Spektren von wasserfreiem Chloral und von V in n-Heptan und in absol. Methanol (Abbild.) lehrt, daß die Lage des Gleichgewichtes Aldehyd + Alkohol \rightleftharpoons Halbacetal bei V weit ungünstiger liegt als beim Chloral.

Indessen läßt sich in Übereinstimmung mit dem Verhalten des Chlorals bei V weder durch Chlorwasserstoffbehandlung von absol. alkoholischen Lösungen noch mit Orthoameisensäureester eine Acetalbildung herbeiführen. Chloralacetale einwertiger Alkohole sind direkt nur unter azeotropen Bedingungen mit Perchlorsäure als Katalysator¹³⁾ oder auf Umwegen¹⁴⁾ zugänglich.

Mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin, Hydroxylamin und Semicarbazid setzt sich V zu den normalen Derivaten VI um.



⁵⁾ J. v. MERING, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 6, 487 [1882].

⁶⁾ A. ROEDIG und F. DEGENER, Chem. Ber. 86, 1469 [1953].

⁷⁾ L. F. HATCH und D. W. McDONALD, J. Amer. chem. Soc. 74, 3328 [1952].

⁸⁾ Die Verbindungen sind sämtlich leicht sublimierbar.

⁹⁾ H. J. PRINS, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 72, 867 [1953].

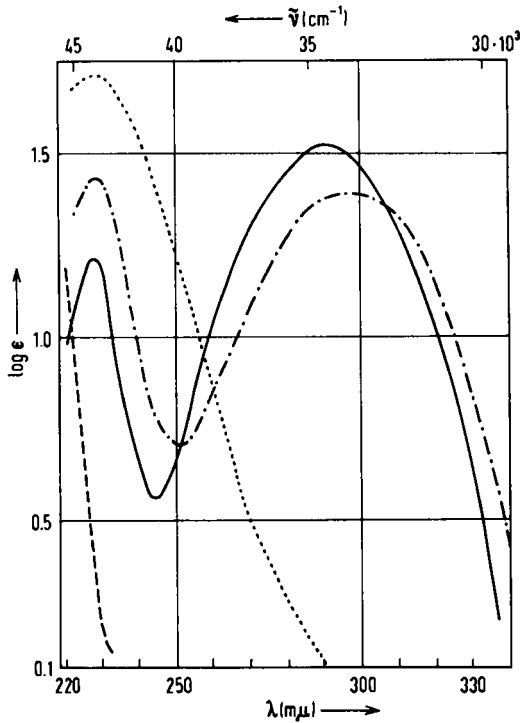
¹⁰⁾ J. BÖESEKEN und A. SCHIMMEL, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 32, 112 [1913]; F. D. CHAT-TAWAY und E. G. KELLET, J. chem. Soc. [London] 1928, 2709.

¹¹⁾ H. W. POST, J. org. Chemistry 6, 830 [1941], dort weitere Literaturangaben.

¹²⁾ K. L. WOLF und W. HEROLD, Z. physik. Chem., Abt. B, 5, 124 [1929]; 12, 165 [1931]; W. HEROLD, ebenda 18, 265 [1932].

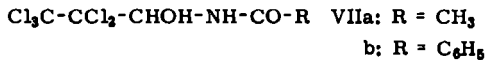
¹³⁾ R. F. WEBB und A. J. DUKE, J. chem. Soc. [London] 1962, 4320.

¹⁴⁾ A. MAGNANI und S. M. McELVAIN, J. Amer. chem. Soc. 60, 2210 [1938]; S. M. McELVAIN und M. J. CURRY, ebenda 70, 3784 [1948].



UV-Absorptionsspektren von Chloral in n-Heptan ——— und absol. Methanol - - -
 und von Perchloropropanal in n-Heptan - · - · und absol. Methanol · · · ·
 in $3 \cdot 10^{-2} m$ Lösungen

Beim Chloral dagegen ist die Einwirkung der basischen Carbonylreagentien in der Regel mit hydrolytischen, aminolytischen oder reduktiven Enthalogenerungen verbunden, so daß häufig chlorfreie Folgeprodukte oder Gemische entstehen, wenn die Reaktion nicht auf der Additionsstufe haltmacht¹⁵⁾. Carbonsäureamide werden von Chloral¹⁶⁾ und von Perchloropropanal in gleicher Weise addiert. Dargestellt wurden VIIa und VIIb.



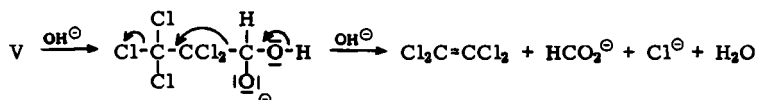
¹⁵⁾ A. HANTZSCH, Ber. deutsch. chem. Ges. **25**, 701, 705 [1892]; M. A. KLING, Bull. Soc. chim. France (4) **5**, 412 [1909]; R. STOLLÉ und Fr. HELWERTH, J. prakt. Chem. (2) **88**, 315 [1913]; G. KNÖPFER, Mh. Chem. **32**, 767 [1911]; **34**, 769 [1913]; **37**, 357 [1916]; A. STEPANOW und A. KUSIN, Ber. deutsch. chem. Ges. **65**, 1239 [1932]; C. TORRES und S. BROSÁ, An. Soc. españ. Física Quím. **32**, 509 [1934]; F. D. CHATTAWAY und R. BENNETT, J. chem. Soc. [London] **1927**, 2850; F. D. CHATTAWAY und F. G. DALDY, ebenda **1928**, 2756; F. D. CHATTAWAY und T. E. W. BROWNE, ebenda **1931**, 1088; F. D. CHATTAWAY und A. ADAIR, ebenda **1933**, 1488; A. DARAPSKY und M. PRABHAKAR, Ber. deutsch. chem. Ges. **45**, 2617 [1912].

¹⁶⁾ O. WALLACH, Ber. deutsch. chem. Ges. **5**, 251 [1872]; O. JACOBSEN, Liebigs Ann. Chem. **157**, 243 [1871]; F. FEIST, Ber. deutsch. chem. Ges. **45**, 945 [1912].

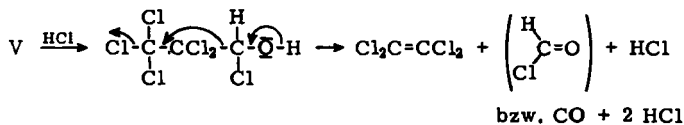
Mit Harnstoff konnte keine Umsetzung herbeigeführt werden, obwohl eine solche mit Chloral beschrieben ist¹⁷⁾.

Während Chloral mit aromatischen Aminen Halbaminale oder Aminale bildet¹⁸⁾, erfährt V unter der Wirkung von Anilin, Benzylamin und sogar von Phenylhydrazin eine Spaltung zu Perchloräthylen und Formiat. Präparativ wird diese Reaktion am besten mit 2*n* NaOH oder halbkonz. Ammoniak durchgeführt.

Abweichend von der Haloformspaltung des Chlorals¹⁹⁾ wird dabei das Proton innerhalb des intermediär auftretenden Anions wahrscheinlich nicht vom Kohlenstoff übernommen, sondern an die überschüssige Base abgegeben, so daß Pentachloräthan als Zwischenprodukt nicht in Erscheinung tritt.



Die thermische Zersetzung von V, die bei 220° 73% d. Th. Perchloräthylen liefert, ist vermutlich eine durch Chlorwasserstoff autokatalysierte Fragmentierung, während die erst bei 440° einsetzende Decarbonylierung des Chlorals²⁰⁾ sicher radikalisch verläuft.



An weiteren allgemeinen Aldehydreaktionen haben wir noch einige Umsetzungen mit GRIGNARD- und WITTIG-Reagentien sowie verschiedene Kondensationen mit Aromaten durchgeführt. Mit Methyl- und Phenylmagnesiumbromid erhielten wir bei -30 bis -50° die Alkohole VIIIa und VIIIb und mit Acetylen-bis-magnesiumbromid das In-diol IX in guten Ausbeuten. VIIIb ist auch durch Reduktion des Ketons X mit Lithiumalanat gut zugänglich²¹⁾. Mit Äthylmagnesiumbromid setzt sich V nur zu dem schon von H. J. PRINS⁹⁾ beschriebenen 2.2.3.3.3-Pentachlor-propanol-(1) (XI) um. Beim Chloral beobachtet man keineswegs eine so ausschließliche Reduktion²²⁾. Die Olefinierung von V mit Triphenylphosphin-äthoxycarbonylmethylen²³⁾ ergab nach anschließender Verseifung ohne Isolierung des Esters die Carbonsäure XII in 87-proz. Ausbeute.

17) N. G. COPPIN und A. W. TITHERLY, J. chem. Soc. [London] **105**, 32 [1914]; F. D. CHATTAWAY und E. J. JAMES, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A, **134**, 372 [1931].

18) O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. **173**, 274 [1874]; A. EIBNER, ebenda **302**, 359 [1898]; L. RÜGHEIMER, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 1653 [1906].

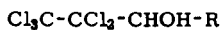
19) C. GUSTAFSSON und M. JOHANSON, Acta chem. scand. **2**, 42 [1948]; E. PFEIL, Angew. Chem. **64**, 512 [1952].

20) F. H. VERHOEK und C. N. HINSELWOOD, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A, **146**, 327 [1934]; F. H. VERHOEK, Trans. Faraday Soc. **31**, 1521 [1935].

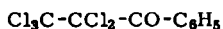
21) Dissertat. W. EISENMANN, Univ. Würzburg 1956.

22) J. J. JOTSITCH, Bull. Soc. chim. France (3) **34**, 329 [1905]; J. W. HOWARD, J. Amer. chem. Soc. **48**, 774 [1926]; H. GILMAN und R. K. ABBOTT, J. org. Chemistry **8**, 224 [1943].

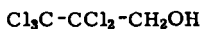
23) U. SCHÖLLKOPF, Angew. Chem. **71**, 260 [1959].

VIIIa: R = CH₃b: R = C₆H₅

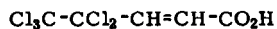
IX



X



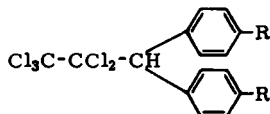
XI



XII

XII addiert, ähnlich wie γ,γ,γ -Trichlor-crotonsäure²⁴⁾, kein Brom und ist auch nicht zur Diensynthese mit Cyclopentadien befähigt.

Im Gegensatz zum Trichloracrolein²⁵⁾ und β,β -Dichlor-acrolein²⁶⁾ war es in Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder BF₃-Ätherat nicht möglich, V mit aktiven Methylenverbindungen zu kondensieren. Selbst mit Dimedon liefert V unter den üblichen Bedingungen kein Derivat. Auch der Versuch, ein Analoges des DDT²⁷⁾ aus V mit Chlorbenzol darzustellen, führt mit konz. Schwefelsäure, Oleum, Chlorsulfonsäure und BF₃-Ätherat nicht zum Ziel. Wohl aber sind die erwarteten Kondensationsprodukte XIII mit wasserfreiem AlCl₃ bei 70—80° recht gut erhältlich.



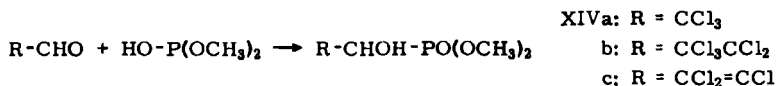
XIIIa: R = H

b: R = Cl

c: R = Br

d: R = OH

In diesem Zusammenhang war es naheliegend, auch die vom Chloral bekannte Anlagerung von Dimethylphosphit, die zu dem unter der Bezeichnung „Dipterex“ als Insektizid im Handel befindlichen Phosphonsäureester XIVa führt²⁸⁾, auf V und auf Trichloracrolein zu übertragen, was ohne weiteres gelang (XIV b, c).

XIVa: R = CCl₃b: R = CCl₃CCl₂c: R = CCl₂=CCl

Ebenso wie Chloral ist Perchlorpropanal zu einer durch Cyanidionen katalysierten Redoxumlagerung befähigt, die allerdings einige Besonderheiten zeigt. Hierüber wird in einer weiteren Arbeit berichtet²⁹⁾.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung des FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der FARBENFABRIKEN BAYER AG, Werk Leverkusen, durchgeführt, wofür wir hiermit unseren Dank aussprechen.

²⁴⁾ H. v. AUWERS und W. WISSEBACH, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 731 [1923].

²⁵⁾ A. ROEDIG und S. SCHÖDEL, Chem. Ber. **91**, 320, 330 [1958].

²⁶⁾ A. ROEDIG, R. MANGER und S. SCHÖDEL, Chem. Ber. **93**, 2294 [1960].

²⁷⁾ P. MÜLLER, Helv. chim. Acta **29**, 1560 [1946].

²⁸⁾ FARBENFABRIKEN BAYER AG (Erf. W. LORENZ), Amer. Pat. 2701 225 vom 15. 9. 1953, C. A. **49**, 7180 [1955].

²⁹⁾ A. ROEDIG und F. HAGEDORN, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Perchlorpropionsäure-methylester (III): 49.0 g *Perchlorpropionsäurechlorid (II)*³⁾ werden mit überschüss. absol. *Methanol* vermischt und nach Abklingen der heftigen, aber nicht stürmischen Reaktion noch 10 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Entfernen des Methanols destillieren 40.5 g *III* vom Sdp.₁₂ 105–107° über; n_D^{20} 1.5058.

$C_4H_3Cl_5O_2$ (260.4) Ber. C 18.45 H 1.16 Cl 68.10 Gef. C 18.20 H 1.17 Cl 68.28

Perchlorpropanal (V)

a) *Durch Reduktion von Perchlorpropionsäure-methylester (III)*: Zu der auf –75° gekühlten Lösung von 123 g *III* in 500 ccm absol. Äther wird im Verlauf von einer Stde. eine Suspension von 5.6 g *LiAlH₄* in 150 ccm absol. Äther unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß so getropft, daß die Temperatur nicht über –70° steigt. Nach weiterem 4stdg. Rühren bei dieser Temperatur werden 10 ccm 90-proz. Äthanol unterhalb von –70° zugetropft und nach dem Erwärmen auf –10° 100 ccm 2*n* H₂SO₄ langsam zugegeben. Die Ätherlösung wird nach Waschen und Trocknen eingedampft und das zurückbleibende Öl in Benzol aufgenommen. Durch Schütteln mit überschüss., gesätt. NaHSO₃-Lösung und 12stdg. Aufbewahren bei 0° erhält man 138 g Hydrogensulfidverbindung. Der Aldehyd wird mit 20-proz. Schwefelsäure freigesetzt und die flockige Abscheidung in Petroläther (30–50°) aufgenommen. Aus der getrockneten Lösung scheidet sich *V* beim langsamen Abkühlen auf –70° farblos wachsartig ab. Die mehrfache Wiederholung dieser Operation liefert ein reines Produkt, Zers.-P. 173–178°.

C_3HCl_5O (230.3) Ber. C 15.64 H 0.44 Cl 76.97

Gef. C 15.68 H 0.53 Cl 76.48 Mol.-Gew. 224 (kryoskop. in Benzol)

b) *Durch Chlorierung von Trichloracrolein (IV)*³⁰⁾: In 16 g frisch dest. *IV* in 30 ccm Chloroform leitet man bei –50° unter Belichtung mit einer 500-Watt-Lampe so lange trockenes *Chlor* ein, bis das Volumen um etwa 15 ccm zugenommen hat. Man läßt noch 15 Stdn. bei –50° stehen und bringt dann allmählich auf Raumtemperatur. Nach Entfernen des überschüss. Chlors und des Chloroforms i. Vak. erstarrt das zurückbleibende farblose Öl zu einem Brei, den man scharf absaugt³¹⁾. Rohausb. 16.3 g. Reinigung wie vorstehend oder durch Sublimation bei 60–70°/12 Torr.

Trichloracrylsäurechlorid (I) und Perchlorpropionsäurechlorid (II): In 15.9 g *IV* leitet man unter Belichtung mit einer 500-Watt-Lampe 4 Stdn. bei 130° einen trockenen kräftigen *Chlor*-Strom ein. Die anschließende Fraktionierung liefert 10.6 g *I* als grüngelbe Flüssigkeit vom Sdp.₁₄ 62° (55% d. Th.) und 6.4 g farbloses *II* vom Sdp.₁₄ 92° (25% d. Th.).

2,4-Dinitro-phenylhydrizon VIa: Aus 2.3 g *V* in 5 ccm Äthanol und 2.0 g *2,4-Dinitro-phenylhydrazin* in 500 ccm 2*n* HCl. Ausb. 2.9 g. Orangefarbene Kristalle vom Schmp. 199–200° (aus *n*-Butanol/Methanol).

$C_9H_5Cl_5N_4O_4$ (410.5) Ber. C 26.33 H 1.23 N 13.65 Gef. C 26.42 H 1.27 N 13.36

Oxim VIb: Aus 2.3 g *V* in 15 ccm Äthanol mit 0.9 g *Hydroxylaminhydrochlorid* und 1.2 g Natriumacetat in 5 ccm Wasser nach 15 Min. bei 60–70° und Ausfällen mit Wasser. Rohausb. 1.8 g. Farblose Kristalle vom Schmp. 137–138° (aus wäbr. Methanol).

$C_3H_2Cl_5NO$ (245.5) Ber. C 14.69 H 0.82 Cl 72.10 N 5.71

Gef. C 14.75 H 0.54 Cl 72.26 N 5.39

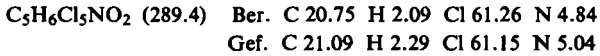
³⁰⁾ Dargestellt nach M. LEVAS, Bull. Soc. chim. France 1959, 1800.

³¹⁾ Das Filtrat besteht hauptsächlich aus *II*. Nach Methanolzugabe, wodurch *II* in *III* übergeht, lassen sich weitere Mengen von *V* mit NaHSO₃ abscheiden.

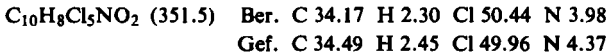
Semicarbazon VIc: Aus 2.5 g *V* in 15 ccm Äthanol mit 1.3 g *Semicarbazidhydrochlorid* und 1.5 g Natriumacetat in 8 ccm Wasser bei 60–70°. Farblose, feine Kristalle vom Schmp. 204 bis 205° (aus Toluol).



N-[2.2.3.3.3-Pentachlor-1-hydroxy-propyl]-acetamid (VIIa): 2.3 g *V* werden mit 0.6 g *Acetamid* in 20 ccm Benzol 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen kristallisieren 2.3 g (75% d. Th.) farblose Blättchen aus. Schmp. 163° (aus Petroläther 50–70°).



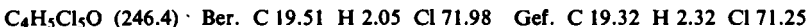
N-[2.2.3.3.3-Pentachlor-1-hydroxy-propyl]-benzamid (VIIb): 2.3 g *V* und 1.2 g *Benzamid* werden in 20 ccm Benzol 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man dampft das Benzol ab und kristallisiert den Rückstand aus wenig Methanol um. Ausb. 2.8 g (80% d. Th.) farblose Blättchen vom Schmp. 139°.



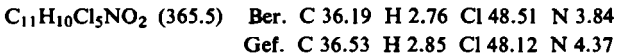
Alkalisplaltung von Perchlorpropanal: Zu 11.5 g *V* werden unter Rühren und Eiskühlung 60 ccm 10-proz. *Kalilauge* getropft. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. extrahiert man mit Äther und erhält durch Destillation 6.8 g (82% d. Th.) *Perchloräthylen*, Sdp. 121°, n_D^{20} 1.5042 (Lit.³²): 1.5055). In der wäbr. Lösung lassen sich *Chlorionen* und *Formiat* nachweisen.

Thermische Zersetzung von Perchlorpropanal: 10 g *V* werden im Bombenrohr 48 Stdn. auf 220° erhitzt. Die beim vorsichtigen Öffnen entweichenden Gase (*HCl* und *CO*) leitet man in eine aus 1.7 g Silbernitrat, 36 ccm 10-proz. wäbr. Ammoniaklösung und 200 ccm 8-proz. Natronlauge durch Auffüllen mit Wasser auf 1 l bereitete Lösung³³ ein, wobei fein verteiltes schwarzes Silber ausfällt. Aus der zurückbleibenden Flüssigkeit lassen sich 5.3 g (73% d. Th.) *Perchloräthylen* vom Sdp. 121°, n_D^{20} 1.5040, herausdestillieren.

1.1.1.2.2-Pentachlor-butanol-(3) (VIIIa): Eine aus 1.6 g *Magnesium*-Spänen und 7 g *Methyljodid* bereitete absol. äther. Grignard-Lösung wird allmählich unter Rühren bei –50° zu 11.5 g *V* in 100 ccm absol. Äther gegeben. Man rührt noch 30 Min. und setzt dann Eis und 2n *HCl* zu. Nach Abdampfen des Äthers bleiben 9.4 g (79% d. Th.) fast farbloses, festes *VIIIa* zurück, das sich sehr leicht i. Vak. schon bei Raumtemperatur sublimieren läßt oder aus wäbr. Methanol umkristallisiert werden kann. Farblose, campherartig riechende Kristalle vom Schmp. 83°.



Phenylurethan von VIIIa: Aus 0.8 g *VIIIa* mit 0.4 g *Phenylisocyanat* im Bombenrohr bei 150° nach Sublimation bei 0.05 Torr (65° Badtemperatur) und Umkristallisieren aus Petroläther (30–50°), farblose Blättchen vom Schmp. 87°.



2.2.3.3.3-Pentachlor-1-phenyl-propanol-(1) (VIIIb)

a) *Aus Perchlorpropanal*: Die Grignard-Lösung aus 1.6 g *Magnesium*-Spänen und 3 g *Brombenzol* in absol. Äther wird unter Rühren bei –30 bis –40° zu 5.0 g *V* in 40 ccm absol. Äther getropft. Nach Weiterbehandlung wie vorstehend destilliert man einen geringen Vorlauf i. Vak.

³²) J. W. BRÜHL, Liebigs Ann. Chem. 200, 173 [1880].

³³) CL. WINKLER, Lehrbuch der technischen Gasanalyse, S. 80, Verlag A. Felix, Leipzig 1927.

ab und unterbricht die Destillation, wenn sich im Kühler kein Biphenyl mehr abscheidet. Der Rückstand wird beim Abkühlen fest, bei 0.05 Torr (90° Badtemp.) sublimiert und aus Petroläther (50–70°) umkristallisiert. Ausb. 5.1 g (76% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 95°.

$C_9H_7Cl_5O$ (308.4) Ber. C 35.01 H 2.27 Cl 57.54 Gef. C 34.84 H 2.47 Cl 57.46

b) Aus *Perchloräthyl-phenyl-ke-ton* (X)³⁴⁾: Zu 102.2 g (0.33 Mol) X in 350 ccm absol. Äther werden bei 15–20° langsam unter Rühren 3.8 g $LiAlH_4$ (0.10 Mol) in 170 ccm Äther getropft. Man rührt noch 1 Stde., gibt etwas Essigester zu und darauf Eis und 2n H_2SO_4 . Die äther. Lösung wird nach Waschen und Trocknen eingedampft. Der schwach gelbe, ölige Rückstand erstarrt beim Abkühlen. Ausb. 80 g vom Schmp. 96° (aus Benzin).

1.1.1.2.2.7.7.8.8.8-*Decachlor-octin-(4)-diol-(3.6)* (IX): Das beim 8stdg. Einleiten von trockenem Acetylen in eine absol. äther. Grignard-Lösung aus 7 g Magnesium-Spänen und 22 g Äthylbromid als dunkles Öl anfallende *Acetylen-bis-magnesiumbromid* wird, in Äther suspendiert, unter Rühren bei –50° in eine Lösung von 11 g V in 80 ccm absol. Äther getropft. Man rührt noch 2 Stdn. bei dieser Temperatur und arbeitet wie üblich auf. Das braune Öl kristallisiert beim Anreiben mit Petroläther (30–50°). Ausb. 15.1 g (67% d. Th.) farblose Nadeln vom Zers.-P. 284° (aus hochsiedendem Ligroin).

$C_8H_4Cl_{10}O_2$ (486.7) Ber. C 19.74 H 0.82 Cl 72.86 Gef. C 19.96 H 0.92 Cl 73.06

2.2.3.3.3-*Pentachlor-propanol-(1)* (XI)

a) Aus *Perchlorpropanal*: Zu 11.5 g V in 80 ccm absol. Äther wird eine aus 5.5 g *Äthylbromid* und 1.6 g *Magnesium-Spänen* bereitete äther. Grignard-Lösung unter Rühren bei –50° getropft. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man beim Abdampfen des Äthers 11 g (95% d. Th.) festes Rohprodukt. Nach Sublimation bei 12 Torr (Badtemp. 100°) Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Präparat⁸⁾ aus Petroläther (30–50°) 208°.

b) Aus *Perchlorpropionsäurechlorid*: 34 g II in 500 ccm absol. Äther werden bei 0° allmählich unter Rühren mit 4.9 g $LiAlH_4$ in 100 ccm absol. Äther versetzt. Nach Weiterbehandlung wie bei der Darstellung von V (Methode a) und Reinigung wie vorstehend Ausb. 18 g (64% d. Th.) vom Schmp. 208°.

Phenylurethan von XI: Aus 1.5 g XI mit 0.6 g *Phenylisocyanat* bei 150° im Bombenrohr. Aus wäbr. Methanol farblose Blättchen vom Schmp. 82°.

$C_{10}H_8Cl_5NO_2$ (451.5) Ber. C 34.17 H 2.28 Cl 50.44 N 3.99
Gef. C 34.15 H 2.56 Cl 49.95 N 4.23

4.4.5.5.5-*Pentachlor-penten-(2)-säure-(1)* (XII): Die Mischung von 7 g *Triphenylphosphin-äthoxycarbonylmethylen*²³⁾ in 50 ccm absol. Benzol und 4.6 g V in 10 ccm absol. Benzol wird 2 Stdn. auf 70° gehalten. Dann destilliert man das Benzol ab, löst den Rückstand in überschüss. alkohol. Natronlauge, destilliert nach 2tägigem Stehenlassen den Alkohol i. Vak. ab und versetzt anschließend mit Wasser. Man filtriert das ausgeschiedene Triphenylphosphin-oxyd ab und säuert die alkalische Lösung an, wobei die *Säure* in fast farblosen Flocken ausfällt. Ausb. 4.7 g (87% d. Th.). Aus Petroläther (50–70°) farblose Nadeln vom Schmp. 125–131°.

$C_5H_3Cl_5O_2$ (272.4) Ber. C 22.05 H 1.12 Cl 65.09 Gef. C 22.01 H 1.14 Cl 65.40

2.2.3.3.3-*Pentachlor-1.1-diphenyl-propan* (XIIIa): 4.6 g V in 10 ccm absol. Benzol werden bei 70° portionsweise mit 3 g wasserfreiem $AlCl_3$ versetzt, worauf die Reaktion ohne weitere Wärmezufuhr abläuft. Nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung wird kurz zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen mit Eis und konz. Salzsäure zersetzt. Durch Äther-

³⁴⁾ Dargestellt nach M. J. BÖESEKEN und P. DUJARDIN, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 32, 98 [1913].

extraktion und Abdampfen der Lösungsmittel wird ein braunes Öl erhalten, das bei Zugabe von wenig Petroläther kristallisiert. Schmp. der farblosen Kristalle 116–117° (aus Methanol mit Aktivkohle oder Benzin 90–110°), Ausb. 4.0 g (68% d. Th.).

$C_{15}H_{11}Cl_5$ (368.5) Ber. C 48.89 H 3.01 Cl 48.11 Gef. C 49.28 H 3.00 Cl 47.74

2.2.3.3.3-Pentachlor-1.1-bis-[4-chlor-phenyl]-propan (XIIIb): In die Lösung von 4.0 g V in 10 ccm Chlorbenzol werden bei 70–80° 3 g wasserfreies $AlCl_3$ allmählich eingerührt, wobei sich die Mischung tief rotviolett färbt und Chlorwasserstoff in Strömen entweicht. Nach Weiterbehandlung wie bei XIIIa erhält man aus Benzin (90–110°) 5.8 g (67% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 182°.

$C_{15}H_9Cl_7$ (437.4) Ber. C 41.18 H 2.08 Cl 56.74 Gef. C 41.53 H 2.21 Cl 56.18

2.2.3.3.3-Pentachlor-1.1-bis-[4-brom-phenyl]-propan (XIIIc): Wie vorstehend aus 2.3 g V in 5 ccm Brombenzol und 1.5 g wasserfreiem $AlCl_3$ bei 70°. Das Rohprodukt wird bei 0.05 Torr (Badtemp. 200°) sublimiert und aus Benzin (90–110°) umkristallisiert. Ausb. 4.1 g (77% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 222°.

$C_{15}H_9Br_2Cl_5$ (527.3) Ber. C 34.16 H 1.72 Cl+Br 64.12 Gef. C 34.53 H 1.88 Cl+Br 64.16

2.2.3.3.3-Pentachlor-1.1-bis-[4-hydroxy-phenyl]-propan (XIII d): Die Mischung aus 4 g frisch dest. Phenol und 4.6 g V wird unter Rühren und Eiskühlung portionsweise mit 6 g wasserfreiem $AlCl_3$ versetzt. Beim Nachlassen der Chlorwasserstoffentwicklung wird kurz auf 80° erwärmt. Die Aufarbeitung wie bei XIIIa liefert 5.2 g eines durch Phenol verunreinigten rosaroten Produkts, das mehrmals aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert wird. Farblose Nadeln vom Schmp. 195°.

$C_{15}H_{11}Cl_5O_2$ (400.5) Ber. C 44.98 H 2.77 Cl 44.26 Gef. C 44.77 H 2.74 Cl 43.83

[2.2.3.3.3-Pentachlor-1-hydroxy-propan]-phosphonsäure-dimethylester (XIVb): Zu 9.0 g V in 50 ccm Benzol werden 4.6 g Dimethylphosphit bei Raumtemperatur getropft. Man erhitzt noch 1 Stde. unter Rückfluß und destilliert dann das Benzol ab. Das zurückbleibende Öl erstarrt nach einiger Zeit. Man preßt die Kristalle auf Ton ab und wäscht mit wenig eiskaltem Petroläther (30–50°) und Äther nach. Aus Benzin (90–110°) farblose Blättchen vom Schmp. 130°. Rohausb. 11.7 g (86% d. Th.).

$C_5H_8Cl_5O_4P$ (340.4) Ber. C 17.64 H 2.37 Cl 52.08 Gef. C 17.77 H 2.20 Cl 52.05

[2.3.3-Trichlor-1-hydroxy- Δ^2 -propen]-phosphonsäure-dimethylester (XIVc): Die Mischung von 16 g IV und 11 g Dimethylphosphit wird 2 Stdn. auf 90° erhitzt. Der beim Abkühlen anfallende Kristallbrei wird abgesaugt und mit wenig Petroläther (30–50°) gewaschen. Farblose Nadeln vom Schmp. 90° aus Ligroin (130–180°); Rohausb. 24 g (89% d. Th.).

$C_5H_8Cl_3O_4P$ (269.5) Ber. C 22.28 H 3.00 Cl 39.47 Gef. C 22.48 H 3.17 Cl 39.65