

Kaspar Bott

Carbonsäuresynthesen mit 1.1-Dichlor-äthylen, I¹⁾

Die Darstellung von sek.- und tert.-Alkylelessigsäuren

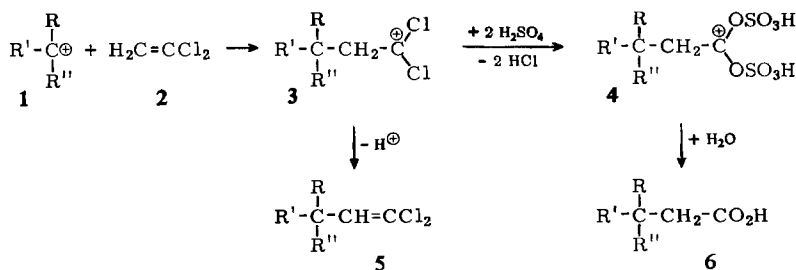
Aus den Forschungslaboratorien der Chemischen Werke Hüls AG, Marl

(Eingegangen am 5. Oktober 1966)

Die Anlagerung sekundärer oder tertiärer Carboniumionen an 1.1-Dichlor-äthylen in Schwefelsäure führt zu substituierten Essigsäuren. Für den Erfolg der unterhalb Raumtemperatur verlaufenden Synthese sind Raumerfüllung und Energieinhalt der Carboniumionen maßgebend. Infolge Reaktionsverzweigung können Substitutionsprodukte des Dichloräthylens gebildet werden.

Bekanntlich lassen sich Trichlormethylverbindungen zu Carbonsäuren hydrolysieren. Die Verseifung von 1.1.1-Trichlor-alkanen zu aliphatischen Carbonsäuren erfordert selbst in konz. Schwefelsäure Temperaturen oberhalb 90°²⁾. Als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darf man die protonenkatalysierte Ablösung eines Chloridions ansehen, bei welcher intermediär ein Dichlorcarboniumion [z. B. 3] auftritt.

Nach den vorliegenden Untersuchungen ist es möglich, die Zwischenstufe 3 unter viel mildereren Bedingungen durch Addition von Carboniumionen 1 an 1.1-Dichlor-äthylen zu erzeugen. Geeignete Reaktionspartner für das Dichloräthylen sind sekundäre und tertiäre Alkohole, deren Ester sowie Olefine, die in Schwefelsäure leicht Carboniumionen bilden.



Im allgemeinen verlaufen die Umsetzungen zwischen 0 und 15° hinreichend schnell. Darüber hinaus vermag eine Zugabe von Lewis-Säuren, wie Bortrifluorid, die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich zu steigern. Das nicht faßbare Addukt-Ion 3 reagiert

¹⁾ K. Bott, *Angew. Chem.* **77**, 967 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 956 (1965); K. Bott und H. Hellmann, *Angew. Chem.* **78**, 932 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 870 (1966).

²⁾ DuPont (Erf. R. M. Joyce), *Amer. Pat.* 2 398 430 (1942), *C. A.* **40**, 3768 (1946).

sehr rasch unter Austausch der Chloratome gegen Sulfatreste zu **4** weiter. Bei der anschließenden Hydrolyse wird die Carbonsäure **6** freigesetzt.

Die Lösung des 2,4,6-Trimethyl-benzotrichlorids in reiner Schwefelsäure enthält nach neueren Arbeiten³⁾ ein Dichlorcarboniumion, das seine Beständigkeit offensichtlich dem Einfluß der Trimethylphenylgruppe verdankt.

Eine zweite Stabilisierungsmöglichkeit des Zwischenproduktes **3**, die Deprotonierung zu einem Dichlorolefin **5**, beobachtet man ausschließlich bei der Reaktion sekundärer Carboniumionen mit 1,1-Dichlor-äthylen (**2**). Besitzt die Kohlenstoffkette in **3** eine stärkere Verzweigung ($R, R', R'' = \text{Alkyl}$), so unterbleibt die Ablösung des neopentylständigen Wasserstoffs infolge der räumlichen Abschirmung.

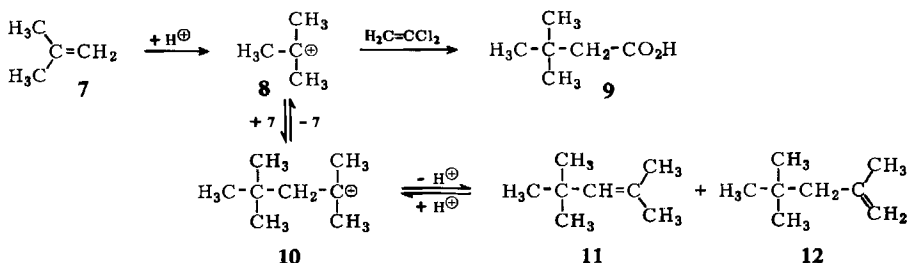
Anstelle der Carboniumionen **1** kann **2** auch ein Proton addieren und bei der Hydrolyse in Essigsäure übergehen. Diese „Leerverseifung“ herrscht nur dann vor, wenn die Erzeugung des Carboniumions **1** oder der folgende Syntheseschritt zu **3** nicht schnell genug ablaufen. Anhand der Solvolyse des Dichloräthylens in Deuterioschwefelsäure läßt sich zeigen, daß die Protonenanlagerung an **2** die Verseifungsgeschwindigkeit bestimmt.

Für die Darstellung der β, β -Dimethyl-buttersäure (**9**), der einfachsten tert.-Alkyl-essigsäure, stehen die in Tab. 1 angeführten Ausgangssubstanzen zur Verfügung.

Tab. 1. Ausgangsstoffe für die Synthese der β, β -Dimethyl-buttersäure (**9**)

Ausgangsstoff	% Ausb. an 9
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	80
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	79
$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	78
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ (7)	75
11 + 12	33
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	15

Die Verwendbarkeit des Isobutens (**7**) demonstriert die Selektivität der einzelnen Reaktionsschritte. Zunächst lagert **7** ein Proton zum tert.-Butylkation **8** an, das anschließend mit Vinylidenchlorid (**2**) reagiert.



Die kinetisch vielleicht bevorzugte Addition des tert.-Butylkations (**8**) an Isobuten (**7**) ist reversibel. Daher entsteht aus „Diisobutylen“, einem Gemisch der Olefine **11** und **12**, ebenfalls tert.-Butylessigsäure (**9**) und keine verzweigte Decansäure.

Wegen der erschwerten Bildung des tert.-Butylkations (**8**) aus Diisobutylen oder aus Isobutylalkohol verläuft auch die Synthese der β, β -Dimethyl-buttersäure mit den genannten Substanzen weniger erfolgreich als z. B. mit tert.-Butylalkohol.

³⁾ R. J. Gillespie und E. A. Robinson, J. Amer. chem. Soc. **86**, 5676 (1964).

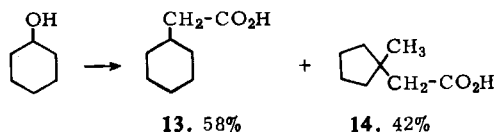
Mit wachsender Kohlenstoffkette in den Ausgangsalkoholen fallen die Ausbeuten an tert.-Alkylessigsäuren stark ab. Wie erwartet ist die Synthesefreudigkeit der cyclischen Carbinole 1-Methyl-cyclopentanol-(1) und 1-Methyl-cyclohexanol-(1) größer als diejenige der offenkettigen 2-Methyl-heptanol-(2) und 3-Methyl-pentanol-(3).

Tab. 2. Darstellung von tert.-Alkylessigsäuren aus tert. Alkoholen und Dichloräthylen

tert. Alkohol	Reaktionsprodukt	% Ausb.
1-Methyl-cyclopentanol-(1)	[1-Methyl-cyclopentyl]-essigsäure	24
1-Methyl-cyclohexanol-(1)	[1-Methyl-cyclohexyl]-essigsäure	24
2-Methyl-heptanol-(2)	β,β -Dimethyl-caprylsäure	21
3-Methyl-pentanol-(3)	β -Methyl- β -äthyl-valeriansäure	15

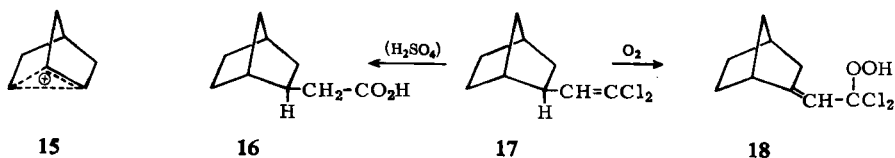
Die verminderte Reaktionsbereitschaft der vier Alkohole in Tab. 2 dürfte sterische Gründe haben. Dem Ion **10**, das sich vom tert.-Butylkation durch Einführung des stark raumerfüllenden tert.-Butylrestes ableitet, fehlt jegliche Neigung zur Anlagerung an Dichloräthylen.

Entsprechend der geringen Ionisationstendenz sekundärer aliphatischer Alkohole erzielt man beim Einsatz von Cyclopentanol und Cyclohexanol nur Carbonsäureausbeuten zwischen 4 und 8%. Aus Cyclohexanol werden Cyclohexylessigsäure (**13**) und [1-Methyl-cyclopentyl]-essigsäure (**14**) in etwa gleichen Mengen gewonnen.



Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen lagert sich also das Cyclohexylcarbonium teilweise in das energieärmere 1-Methyl-cyclopentylcarbonium um.

Die besondere Stabilität des Norbornylkations (**15**) eröffnet einen ergiebigen Weg zur reinen *exo*-Norbornylessigsäure (**16**), deren Anilid um 14° tiefer schmilzt als das von Alder und Windemuth⁴⁾ beschriebene *endo*-Norbornylessigsäureanilid.

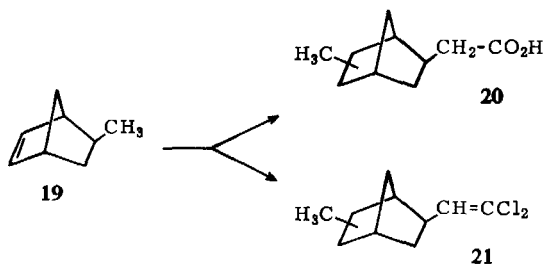


Als Carboniumionen liefernde Komponenten sind *exo*-Norborneol, *exo*-Norbornylacetat und Norbornen geeignet. In 90-proz. Schwefelsäure als Reaktionsmedium entsteht durch elektrophile Substitution des Dichloräthylens außerdem Norbornylvinylidenchlorid (**17**), das sich erst oberhalb 60° zu **16** verseifen läßt.

Infolge des allylständigen H-Atoms wird **17** schnell autoxydiert. Die radikalische Zwischenstufe der Autoxydation kann in zwei verschiedene Hydroperoxide übergehen, von denen nur **18** formuliert ist. Seine strukturelle Verwandtschaft mit dem Hydroperoxid des Chloroforms erklärt das Auftreten von Chlorwasserstoff und Phosgen als gasförmige Zerfallsprodukte.

⁴⁾ K. Alder und E. Windemuth, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1954 (1938).

Interessant ist der Einfluß, den ein Alkylsubstituent im Norbornylsystem auf den Syntheseverlauf ausübt. 5-Methyl-norbornen-(2) (**19**) liefert ein Gemisch von Methyl-norbornylelessigsäuren (**20**), an dessen Zusammensetzung die drei Hauptkomponenten zu 64, 21 und 9% beteiligt sind.



Eine Aussage über die Stellung der Methylgruppe ist nur für das als Nebenprodukt isolierte Methylnorbornyl-dichloräthylen (**21**) möglich. Danach enthält **21** keine nennenswerten Anteile eines Isomeren, das im Sinne der klassischen Formulierung aus dem tertiären 2-Methyl-norbornylkation hervorgeht.

Methylnorbornyl-dichloräthylen (**21**) erweist sich nämlich als ebenso autoxydationsempfindlich wie **17** und kann im Gegensatz zu den tert.-Alkylderivaten des Dichloräthylens (z. B. dem tert.-Butyldichloräthylen) mit Schwefelsäure in Methylnorbornylelessigsäure umgewandelt werden.

Herrn Professor Dr. H. Hellmann bin ich für das entgegengebrachte Interesse zu Dank verpflichtet. Für die Ausführung der Analysen danke ich Frau Dr. Th. Böhm-Gößl, Herrn Dr. L. Rohrschneider, Herrn Dr. F. Salzer und Herrn Ing G. Peitscher.

Beschreibung der Versuche

Allgemeine Arbeitsvorschrift der Carbonsäuresynthese

Unter starkem Rühren tropft man eine Mischung der Carboniumionen liefernden Komponente und 1.1-Dichlor-äthylen in Schwefelsäure, die gegebenenfalls 8 Gew.-% Bortrifluorid enthält. Nach Beendigung der Reaktion wird mit gemahlenem Eis hydrolysiert. Man nimmt das abgeschiedene Produkt in Äther auf, reinigt es durch Lösen in verd. Natronlauge und setzt die Carbonsäure mit verd. Schwefelsäure frei.

β,β-Dimethyl-buttersäure (9): Man setzt 74 g tert.-Butylalkohol und 145 g Dichloräthylen (**2**) in 200 ccm 90-proz. Schwefelsäure (mit BF₃) bei 5–7° um. 2 Stdn. Eintropfzeit und 2 Stdn. Nachrührzeit. Ausb. 93 g, Sdp.₁₂ 80–82°, Schmp. 6–7° (Lit.⁵⁾: 6°).

Verwendet man anstelle des tert.-Butylalkohols 92.5 g tert.-Butylchlorid oder 116 g tert.-Butylacetat, so fallen 92 bzw. 90.5 g an.

Analog werden aus 56 g Isobuten (**7**) und 194 g **2** bei einer Reaktionstemp. von 0° 87 g **9**, aus 56 g Diisobutylene (**11** + **12**) und 291 g **2** bei einer Reaktionstemp. von 15° 38 g **9** gewonnen.

[1-Methyl-cyclopentyl]-essigsäure: Man läßt 100 g 1-Methyl-cyclopentanol-(1) und 194 g **2** in 200 ccm 90-proz. Schwefelsäure (mit BF₃) bei 10° reagieren. Eintropf- und Nachrührzeit betragen je 3 Stdn. Ausb. 34.0 g, Sdp.₂₀ 131–132°.

C₈H₁₄O₂ (142.2) Ber. C 67.57 H 9.88 O 22.55 Gef. C 67.31 H 9.98 O 22.74

⁵⁾ L. Schmerling, J. Amer. chem. Soc. **71**, 70 (1949).

[1-Methyl-cyclohexyl]-essigsäure: 114 g 1-Methyl-cyclohexanol-(1) werden wie vorstehend mit 194 g **2** umgesetzt. Man erhält 37.8 g [1-Methyl-cyclohexyl]-essigsäure, Sdp.₂₀ 148–150°.

C₉H₁₆O₂ (156.2) Ber. C 69.30 H 10.22 O 20.50 Gef. C 69.67 H 10.36 O 20.28

β,β-Dimethyl-caprylsäure: Aus 130 g 2-Methyl-heptanol-(2) und 194 g **2** isoliert man nach der vorstehenden Arbeitsweise 36.5 g β,β-Dimethyl-caprylsäure, Sdp.₁₁ 128–130°.

C₁₀H₂₀O₂ (172.3) Ber. C 69.77 H 11.62 Gef. C 69.60 H 11.81

β-Methyl-β-äthyl-valeriansäure: Die Einwirkung von 102 g 3-Methyl-pentanol-(3) auf 194 g **2** liefert entsprechend 21.5 g β-Methyl-β-äthyl-valeriansäure, Sdp.₂₀ 120–122°.

C₈H₁₆O₂ (144.2) Ber. C 66.65 H 11.13 Gef. C 66.41 H 11.15

Cyclohexylessigsäure (**13**) und [1-Methyl-cyclopentyl]-essigsäure (**14**): Die Umsetzung von 100 g Cyclohexanol mit 194 g **2** in 200 ccm 90-proz. Schwefelsäure (Reaktionstemp. 5–10°, 2 Stdn. Eintropfzeit) führt zu 11.2 g des Carbonsäuregemisches **13** und **14**, Sdp.₂₀ 137–140°.

Durch Kochen unter Rückfluß mit der doppelten Gewichtsmenge Thionylchlorid und Eingießen des gereinigten Carbonsäurechlorids in überschüss. Methanol wird ein bei 69 bis 74°/10 Torr siedendes Gemisch der Methylester von **13** und **14** gewonnen.

C₉H₁₆O₂ (156.2) Ber. C 69.29 H 10.21 O 20.50 Gef. C 69.24 H 10.36 O 20.52

Die gaschromatographische Analyse der Methylester ergab eine Zusammensetzung von 57.6% **13** und 42.4% **14**.

Cyclopentylessigsäure: Analog erhält man aus 86 g Cyclopentanol und 194 g **2** 6.2 g Cyclopentylessigsäure, die bei 113–114°/10 Torr (Lit.⁶⁾: 139–140°/26 Torr) siedet.

exo-Norbornylessigsäure (**16**): Man setzt 188 g Norbornen und 388 g **2** in 800 ccm 98-proz. Schwefelsäure (mit BF₃) bei 14–16° um. Die Eintropfzeit beträgt 4 Stdn., Ausb. 237 g (77%, bez. auf Norbornen), Sdp._{1.5} 117–118°.

C₉H₁₄O₂ (154.2) Ber. C 70.16 H 9.07 O 20.77 Gef. C 70.37 H 9.11 O 20.67

Anhand der gaschromatographischen Analyse des Methylesters von **16** konnte die Anwesenheit isomerer Norbornylessigsäuren ausgeschlossen werden.

Zur weiteren Charakterisierung wurde **16** über die Stufe des Säurechlorids mit Anilin in exo-Norbornylessigsäureanilid übergeführt, das aus Acetonitril bei 124–125° schmolz.

C₁₅H₁₉NO (229.3) Ber. C 78.65 H 8.30 N 6.12 Gef. C 78.55 H 8.20 N 6.12

2-exo-Norbornyl-1.1-dichlor-äthylen (**17**): Ersetzt man im vorhergehenden Beispiel die 98-proz. Schwefelsäure durch eine 90-proz. Säure, so fallen (neben 102 g **16**) als lauge-unlösliches Produkt 84 g (22%) **17** vom Sdp.₂₀ 108–110° an.

C₉H₁₂Cl₂ (191.1) Ber. C 56.62 H 6.28 Gef. C 56.58 H 6.38

Aus 20 g **17** werden durch Verseifung mit 60 ccm 98-proz. Schwefelsäure bei 60° 10.5 g exo-Norbornylessigsäure (**16**) gewonnen.

Methylnorbornylessigsäuren (**20**) und 2-Methylnorbornyl-1.1-dichlor-äthylen (**21**): Man läßt 108 g 5-Methyl-norbornen-(2) (**19**) und 194 g **2** in 400 ccm 98-proz. Schwefelsäure bei 15° reagieren (Eintropf- und Nachrührzeit je 2 Stdn.). Der alkalilösliche Anteil des Reaktionsproduktes liefert 48.5 g (29%) Methylnorbornylessigsäuren (**20**), die bei 129–131°/4 Torr sieden.

C₁₀H₁₆O₂ (168.2) Ber. C 71.48 H 9.53 Gef. C 71.37 H 9.61

⁶⁾ O. Wallach und K. Fleischer, Liebigs Ann. Chem. **353**, 304 (1907).

Das Gaschromatogramm der Methylester von **20** zeigt 5 Komponenten an, die im einzelnen zu 64.4, 20.9, 8.9, 3.0 und 1.2% vertreten sind.

Aus der lauge-unlöslichen Fraktion des Syntheseprodukts werden durch Destillation 46 g (22%) **21** vom Sdp.₂₅ 117–118° isoliert.

$C_{10}H_{14}Cl_2$ (205.1) Ber. C 58.57 H 6.83 Gef. C 58.67 H 6.90

20 g **21** werden 4 Stdn. in 60 ccm 98-proz. Schwefelsäure auf 65° erwärmt. Die anschließende Hydrolyse ergibt 9.8 g (60%) *Methylnorbornylelessigsäure*.

Autoxydationsversuche mit 2-Norbornyl-1.1-dichlor-äthylen (17) und 2-Methylnorbornyl-1.1-dichlor-äthylen (21): In jeweils 100 g der beiden Dichlorolefine **17** und **21** wurde bei 85° ein langsamer *Sauerstoffstrom* durch eine Glasfritte eingeblasen. Man leitete die Abgase über eine Kühlfalle (–70°) in verd. Natronlauge. Nach 7 Stdn. hatten sich aus **17** 6.34 g *HCl*, aus **21** 6.15 g *HCl* abgespalten. In der Kühlfalle waren geringe Mengen (1–2 g) *Phosgen* kondensiert.

Solvolyse von 1.1-Dichlor-äthylen (2) in Deuterioschwefelsäure: 60 g **2** wurden in 270 g 90-proz. *Deuterioschwefelsäure*, deren H/D-Verhältnis 1:1 betrug, unter Rühren bei 20° solvolysiert. Nach 15 Min. versetzte man mit Eis und konnte 20.3 g (34%) **2** zurückgewinnen. In diesem Produkt ließ sich IR- und massenspektroskopisch kein Deuteriumeinbau nachweisen.

[415/66]