

Alfred Roedig und Wolfgang Wenzel

Perchlorbutanal und Perchlorbuttersäure

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 31. März 1969)

Die Chlorierung des Perchlorvinylacetaldehyds (**3**) bei -45° führt zu n-Perchlorbutanal (**9**). Das von Bösesken und Mitarb. beschriebene „**9**“ muß eine andere Konstitution besitzen. Perchlorbuttersäure (**7**) ist durch Chlorierung von Perchlorvinylelessigsäure oder durch Umsetzung ihres aus dem Methylester **2** und Chlor erhältlichen Chlorids **4** mit DMSO in Methylenchlorid gut zugänglich. **7** ist thermisch noch ziemlich stabil, aber überaus leicht hydrolysierbar. **9** zersetzt sich schon bei Raumtemperatur allmählich und wird durch Basen ebenso wie **7** zu Hexachlorpropen abgebaut.

Die homologe Reihe der perchlorierten aliphatischen Aldehyde $C_nCl_{2n+1}CHO$, deren Grundkörper Chloral seit nahezu 140 Jahren bekannt ist¹⁾, konnte erst in jüngster Zeit mit der Synthese des Perchlorpropanals²⁾ um das nächste Glied bereichert werden.

In Anbetracht der experimentellen Schwierigkeiten, die ganz allgemein dem Aufbau längerer perchlorsubstituierter Paraffinketten entgegenstehen, nimmt es wunder, daß Bösesken und Schimmel das Perchlorbutanal (**9**) bereits 1913 beschrieben haben³⁾.

Bei der Behandlung von wasserfreiem Chloral mit Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad erhielten sie außer Polymeren des Chlorals und Zersetzungsprodukten wie Pentachloräthan, Tetrachloräthylen, Kohlenoxid und Chlorwasserstoff in kleiner Menge (17 g aus 756 g Chloral) eine kristallisierte Substanz vom Schmp. $46.5-48^{\circ}$, der durch Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung sowie wegen ihrer Reduktionswirkung und der zu Hexachlorpropen, Formiat und Chlorid führenden Haloformspaltung die Struktur **9** zugeschrieben wurde. Uns gelang es nach den recht ungenauen Literaturangaben nicht, diese Substanz zu isolieren. Als Hauptprodukt erhielten wir neben einer Reihe flüssiger Fraktionen das sog. Polychloral B⁴⁾, das IR-spektroskopisch leicht zu identifizieren ist.

Schon die Siedepunktangabe $145.5-147^{\circ}/20-26$ Torr läßt vermuten, daß die Autoren den Aldehyd **9** nicht in der Hand hatten, da für diesen bei weitem keine so hohe thermische Stabilität mehr zu erwarten ist. Dies bestätigt die gezielte Synthese

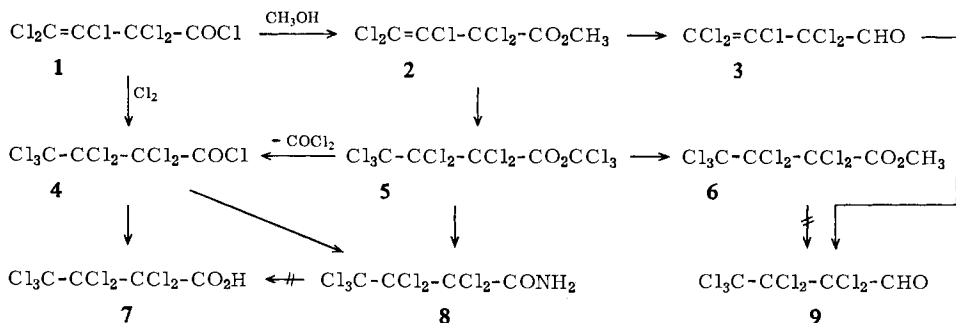
1) J. v. Liebig, Liebigs Ann. Chem. **1**, 189 (1832).

2) A. Roedig, F. Hagedorn und G. Märkl, Chem. Ber. **97**, 3322 (1964).

3) J. Bösesken und A. Schimmel, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **32**, 128 (1913).

4) A. Novak und E. Whalley, Trans. Faraday Soc. **55**, 1490 (1959).

von **9**, die wir ausgehend von dem aus Hexachlorbutadien gut zugänglichen Perchlorvinylacetylchlorid^{5,6)} in Angriff genommen haben. Im Verlaufe dieser Untersuchungen konnte auch die homologe Reihe $C_nCl_{2n+1}CO_2H$ bis C_4 ausgebaut werden.



Ursprünglich hatten wir für den Aldehyd **9** den Syntheseweg $1 \rightarrow 4 \rightarrow 6 \rightarrow 9$ ins Auge gefaßt. Dabei traten jedoch eine Reihe von Schwierigkeiten auf. Die Photochlorierung des Säurechlorids **1** bei $30-40^\circ$ bringt nur geringe Ausbeuten an **4**. Die Addition an die Doppelbindung erfolgt schleppend, so daß als Chlorolyseprodukte gleichzeitig Hexachloräthan und Trichloracetylchlorid auftreten. Bei $90-100^\circ$ läuft praktisch nur noch die Chlorolyse ab. Bei -35° läßt sich die Chlorolyse zwar weitgehend zurückdrängen, aber die Chloraddition ist so träge, daß viel zu lange Reaktionszeiten erforderlich sind. Wir versuchten daher als nächstes, das Ziel auf dem Wege $1 \rightarrow 2 \rightarrow 6 \rightarrow 9$ zu erreichen. Der Methylester **2** wird im Gegensatz zu **1** vom flüssigen Chlor praktisch nicht angegriffen. Bei $35-40^\circ$ unter Belichtung werden aber ohne nachweisbare Chlorolyse ziemlich rasch 2.5 Mol Chlor der Absättigung der Doppelbindung und einer vollständigen Substitution der Methylgruppe entsprechend aufgenommen. Der Trichlormethylester **5** ist ein zähes Öl, das sich schon bei Raumtemperatur allmählich unter Phosgenabspaltung zersetzt. Bei $180-195^\circ$ entwickelt sich das Phosgen⁷⁾ sehr lebhaft, worauf das Perchlorbuttersäurechlorid (**4**) in nahezu quantitativer Ausbeute zurückbleibt.

Die Perchlorierung von Carbonsäureestern unter Einschluß der zum Alkoholteil gehörigen Alkylgruppen wird in der alten Literatur mehrfach erwähnt. Derartige Ester sind sämtlich thermisch mehr oder weniger labil^{8,9)}. Bei dem Ester **5** ist die thermische Stabilität wegen der längeren Säurekette so gering, daß er sich auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillieren läßt.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Säurechlorid **4** in das zugehörige Amid **8** übergeführt, das auch sehr leicht bei der Ammonolyse des perchlorierten Esters **5** anfällt. Das intermediär auftretende Trichlormethylat zerfällt sofort zu Phosgen und Chlorid.

⁵⁾ A. Roedig und P. Bernemann, Liebigs Ann. Chem. **600**, 1 (1956).

⁶⁾ A. Roedig und W. Wenzel, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

⁷⁾ Das Phosgen wurde mit Anilinwasser annähernd quantitativ als Diphenylharnstoff abgefangen.

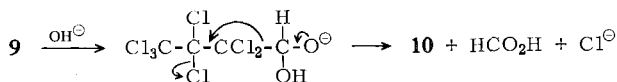
⁸⁾ W. Henschel, J. prakt. Chem. (2) **36**, 99 (1887).

⁹⁾ H. Müller, Liebigs Ann. Chem. **258**, 62 (1890); R. Anschütz und O. Emery, ebenda **273**, 56 (1893).

praktisch ohne Verlust umkristallisieren. Bei 200° zersetzt sie sich unter CO₂- und HCl-Abspaltung zu Trichloracetylchlorid, Tetrachloräthylen und wenig Dichlormaleinsäureanhydrid. Trichloressigsäure zerfällt in ähnlicher Weise erst bei 300°¹⁵⁾.

Obwohl die Darstellung der für das Perchlorbutanal (**9**) in Aussicht genommenen Vorstufen **4** und **6** kein Problem ist, führt dieser Weg nicht weiter. Während sich der Perchlorpropionsäureester bei -75° noch glatt mit Lithiumalanat zum Aldehyd reduzieren läßt²⁾, bleibt **6** unter diesen Bedingungen größtenteils unverändert, was höchstwahrscheinlich auf die stärkere sterische Abschirmung der Carbonylgruppe zurückzuführen ist. Da auch die Tieftemperaturreduktion **2** → **3** keine Schwierigkeiten bereitet⁶⁾, haben wir versucht, **3** zu **9** zu chlorieren. Bei -40 bis -50° unter Belichtung gelingt die Chloraddition mit über 90proz. Rohausbeute.

Die Reinigung ist verlustreich, da der Aldehyd **9** sehr temperaturempfindlich und in allen gängigen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist. Bei der thermischen Zersetzung wurden Hexachlorpropen (**10**), CO und HCl gebildet. Das Verhalten gegenüber Basen (10proz. Kalilauge oder 2 *n* Ammoniak) entspricht vollkommen dem des Perchlorpropanals²⁾.



Die Ausbeute an **10** ist nahezu quantitativ. Heptachlorpropan war nicht nachweisbar. Da dieses unter den Reaktionsbedingungen nur sehr langsam in **10** übergeht, darf angenommen werden, daß die Fragmentierung rascher abläuft als die Haloformspaltung.

Wie der Zersetzungspunkt 88–96° erkennen läßt, ist unser Perchlorbutanal mit dem von Böeseken und Schimmel³⁾ nicht identisch¹⁶⁾.

Das IR-Spektrum von **9** (in KBr) weist eine CO-Bande bei 1748/cm auf, die gegenüber der des *n*-Butanals um 24/cm nach höheren Frequenzen verschoben ist. Im NMR-Spektrum (TMS als interner Standard) tritt nur ein Signal bei $\tau = 0.37$ ppm auf. Das UV-Spektrum von **9** (Abbild.) unterscheidet sich auffällig von dem der niederen Homologen. Während Chloral und Perchlorpropanal ausgesprochene Maxima bei 297 bzw. 290 m μ aufweisen²⁾, macht sich der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei **9** nur noch in einem Wendepunkt der steil abfallenden Kurve bei etwa 290 m μ bemerkbar.

In Methanollösung sinkt die Extinktion am Wendepunkt (290 m μ) auf $\log \epsilon = 1.00$ ab, ohne daß dieser vollständig verschwindet. Eine Verschiebung der Gesamtaborption nach kürzeren Wellen, die auf eine Halbacetalbildung hindeuten würde¹⁷⁾, wird nicht beobachtet.

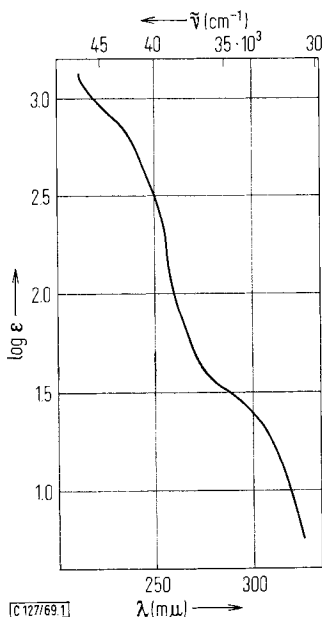
9 bildet keine Hydrogensulfitverbindung. Es ist beständig gegen konz. Schwefelsäure und läßt sich mit Persäuren nicht zu **7** oxydieren. Kalottenbetrachtungen zeigen,

¹⁵⁾ C. Engler und M. Steude, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 1443 (1893).

¹⁶⁾ Wir halten es nicht für ausgeschlossen, daß es sich bei dem Böesekenschen Produkt um das α H-Heptachlortetrahydrofuran gehandelt hat, von dem Reaktionen im Sinne des Kettentautomeren **9** erwartet werden dürfen. Perchlorisobutanal sollte keine so hohe thermische Stabilität besitzen.

¹⁷⁾ K. L. Wolf und W. Herold, Z. physik. Chem., Abt. B **5**, 124 (1929); **12**, 165 (1931); W. Herold, ebenda **18**, 265 (1932).

daß die Carbonylgruppe von **9** durch 4 unmittelbar benachbarte Chloratome sterisch behindert ist, während beim Perchlorpropanal nur 2 Chloratome störend wirken und beim Chloral überhaupt keines.



UV-Spektrum von Perchlorbutanal (**9**) in *n*-Heptanlösung. Konz. $4.5 \cdot 10^{-4} m$ (210–260 mμ); $4.5 \cdot 10^{-3} m$ (260–330 mμ)

Ein Oxim und ein Semicarbazon von **9** konnten wir nicht erhalten, wohl aber tiefrote, gut kristallisierende Verbindungen mit verschiedenen Phenylhydrazinderivaten. Diese Produkte unterscheiden sich von den normalen Hydrazonen jeweils durch den Verlust von einem Mol HCl und sind auf Grund ihrer spektroskopischen Eigenschaften und von Analogieschlüssen als Azoverbindungen anzusprechen¹⁸⁾.

In der homologen Reihe $C_nCl_{2n+1}CHO$ nimmt die thermische und chemische Stabilität, wie die Untersuchungen an **9** zeigen, mit wachsendem *n* derart rasch ab, daß für den weiteren Ausbau dieser Reihe keine günstige Prognose gestellt werden kann. Bei den Carbonsäuren erscheint dieses Vorhaben wegen der höheren thermischen Stabilität eher erfolgversprechend.

Dem *Fonds der Chemie* danken wir für eine Sachbeihilfe. Das als Ausgangsmaterial verwendete Perchlorvinylacetylchlorid verdanken wir der Freundlichkeit von Herrn Dr. G. Maahs (Chemische Werke Hüls).

¹⁸⁾ A. Roedig und W. Wenzel, Chem. Ber. **102**, 3135 (1969), nachstehend.

Beschreibung der Versuche

Perchlorbuttersäurechlorid (4)

a) Aus *Perchlorvinylessigsäure-methylester* (2): 100 g 2 werden unter Belichtung mit einer 500 Watt-Lampe etwa 70 Stdn. bei 35–40° mit trockenem *Chlor*-Gas behandelt. Nach Verreiben des überschüss. Chlors im N₂-Strom bleibt roher *Perchlorbuttersäure-trichlormethylester* (5) als farbloses Öl zurück. Man erhitzt ihn bis zum starken Aufschäumen auf etwa 180–195°, wobei das abgespaltene *Phosgen* in einer auf –70° gekühlten Vorlage aufgefangen wird. Nach Beendigung der Phosgenabspaltung bleiben 118 g (93%) rohes 4 zurück. Nach Sublimation bei 120° (Badtemp.)/0.2 Torr Schmp. der farblosen Kristalle 105–107°.

C₄Cl₈O (347.7) Ber. C 13.82 H 0.00 Cl 81.58 Gef. C 14.15 H 0.00 Cl 81.59

Zur Identifizierung des *Phosgens* wurde das Gas im trockenen N₂-Strom in eine Vorlage mit *Anilin*-Wasser geleitet. Ausb. an *Diphenylharnstoff* vom Schmp. 236–239° (aus Äthanol) 82%.

b) Aus *Perchlorbuttersäure* (7): 100 mg (0.30 mMol) 7 werden unter Feuchtigkeitsausschluß mit 130 mg (0.62 mMol) *PCl₅* 30 Min. auf 80° erwärmt. Nach Ausäthern werden Äther und POCl₃ i. Vak. bei maximal 50° abgezogen. Die zurückbleibende farblose Flüssigkeit erstarrt nach längerer Aufbewahrung im Exsiccator. Schmp. 105–107°, Rohausb. 83 mg (79%).

Chlorierung von Perchlorvinylacetylchlorid (1)

a) Mit *Chlorgas*: In 15 g 1 leitet man unter Belichtung mit einer 500 Watt-Lampe bei 100° 2–3 Stdn. trockenes *Chlor*-Gas ein. Durch Destillation werden 2.5 g *Trichloracetylchlorid* vom Sdp.₇₆₀ 118–119° und durch Sublimation 6.0 g (47%) *Hexachloräthan* vom Schmp. 185° erhalten.

b) Mit *flüssigem Chlor*: 18.1 g 1 werden bei –50° mit 4 ccm flüssigem *Chlor* versetzt und anschließend unter Feuchtigkeitsausschluß mit einer 500 Watt-Lampe belichtet. Nach 15 Stdn. wird das überschüss. Chlor i. Vak. bei Raumtemp. abgezogen. Durch Destillation bei 17 Torr erhält man 14.9 g 1 zurück. Die Sublimation des Rückstandes bei 100° (Badtemp.)/0.1 Torr liefert 0.9 g *Perchlorbuttersäurechlorid* (4) vom Schmp. 105–107°.

Perchlorbuttersäureamid (8)

a) Aus dem *Trichlormethylester* 5: 2.4 g 5 in 5 ccm Äther werden bei Raumtemp. mit konz. wäbr. *Ammoniak* versetzt. Nach Wasserzugabe werden aus der abgetrennten und getrockneten Ätherschicht 1.3 g (81%) farbloses 8 vom Schmp. 240–242° (aus wäbr. Methanol) isoliert.

C₄H₂Cl₇NO (328.3) Ber. C 14.64 H 0.61 Cl 75.61 N 4.27
Gef. C 14.97 H 0.55 Cl 75.29 N 4.60

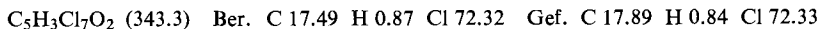
b) Aus dem *Säurechlorid* 4: 1.5 g 4 in 20 ccm Äther werden mit 1 ccm konz. wäbr. *Ammoniak* verrührt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 1.2 g (86%) farbloses 8 vom Schmp. 241–243°.

Perchlorbuttersäure-p-toluidid: 1.0 g (3 mMol) Säurechlorid 4 in 20 ccm Äther werden bei –18° mit 0.6 g (6 mMol) *p-Toluidin* in 15 ccm Äther versetzt. Nach 15 Min. bei Raumtemp. wird abgesaugt und der Äther i. Vak. entfernt. Rohausb. 0.90 g (75%) Schmp. der farblosen Nadeln 169–170° (aus Äthanol).

C₁₁H₈Cl₇NO (418.4) Ber. C 31.58 H 1.93 Cl 59.32 N 3.35
Gef. C 31.69 H 1.98 Cl 59.35 N 3.50

Perchlorbuttersäure-methylester (6)

a) *Aus dem Trichlormethylester 5*: 130 g **5** werden bei Raumtemp. innerhalb von 2 Stdn. in 100 ccm *Methanol* eingerührt. Anschließend wird noch 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüss. Alkohols wird das zurückbleibende Öl mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach Trocknen und Abdampfen des Äthers bleiben 64 g (65%) rohes **6** als gelbes Öl zurück, das nach mehreren Tagen bei 0° erstarrt. Schmp. der farblosen Kristalle 47–48° (aus Petroläther 30–50°).

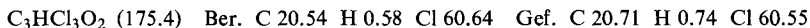


b) *Aus dem Säurechlorid 4*: 2.5 g **4** werden mit 10 ccm *Methanol* kurze Zeit unter Rückfluß erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 1.6 g (67%) rohes **6** mit Schmp. 47–48° nach Umkristallisation wie zuvor.

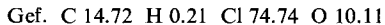
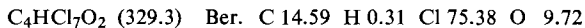
c) *Aus der Säure 7*: 210 mg **7** in 10 ccm Äther werden bei –5° portionsweise mit einer getrockneten äther. *Diazomethan*-Lösung bis zur schwachen Gelbfärbung versetzt. Nach Trocknen und Abdampfen des Äthers verfestigt sich die zurückbleibende Flüssigkeit beim Aufbewahren über Ätzkali im Exsiccator. Ausb. 186 mg (85%), Schmp. 47–48°.

Alkalisplaltung des Perchlorbuttersäure-trichlormethylesters (5): 28.5 g (60 mMol) roher Ester **5** werden mit 200 ccm Dioxan und 150 ccm 5proz. wäßr. *Natriumcarbonat*-Lösung 45 Stdn. bei 50–60° gerührt. Nach Zugabe von 300 ccm Wasser und krist. Natriumcarbonat bis zur deutlich alkalischen Reaktion wird ausgeäthert. Aus der Ätherlösung gewinnt man durch Destillation 11.6 g (73%) *Hexachlorpropen (10)* vom Sdp.₁₃ 85–86°; n_D^{20} 1.5490.

Zur Isolierung der *Trichloracrylsäure (11)* wird die alkalische Lösung mit 2 *n* H₂SO₄ angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach der Destillation bei 0.05 Torr erstarrt die farblose Flüssigkeit sofort. Schmp. 74–76° (aus Benzin). Ausb. 0.4 g (etwa 4%).

*Perchlorbuttersäure (7)*

a) *Aus dem Säurechlorid 4*: 7.0 g (20 mMol) **4** in 25 ccm Methylenchlorid werden unter Feuchtigkeitsausschluß tropfenweise mit 1.6 g (20 mMol) *Dimethylsulfoxid* versetzt. Nach 1 Stde. Rückflußkochen wird das Lösungsmittel abgezogen. Aus dem zurückbleibenden gelblichen zähen Öl wird der Monochlordimethylhioäther bei 80–89° (Badtemp.)/0.01 Torr abgetrieben. Nach Zugabe von rauchender Salpetersäure erstarrt der Rückstand augenblicklich. Die rohe Säure wird auf Ton abgepreßt und aus rauchender Salpetersäure umkristallisiert. Zers.-P. 195–199°, Rohausb. 4.2 g (63%).



b) *Aus Perchlorvinylelessigsäure*: 2.6 g *Perchlorvinylelessigsäure* in 15 ccm Chloroform werden mit 8 ccm flüssigem *Chlor* bei –45° unter Feuchtigkeitsausschluß 40 Stdn. mit einer 500-Watt-Lampe belichtet. Nach Verdrängen des überschüss. Chlors durch Stickstoff wird das Lösungsmittel abdestilliert. Das verbleibende Öl erstarrt beim Abkühlen. Rohausb. 2.5 g (76%), Zers.-P. 194–199° (aus rauchender Salpetersäure).

Hydrolyse von 7: 500 mg **7** werden 3 Stdn. mit 10 ccm *Wasser* bei 30–35° kräftig gerührt. Man nimmt in Äther auf, trocknet die Ätherlösung und erhält durch Destillation 350 mg (93%) *Hexachlorpropen (10)* vom Sdp.₇₆₀ 206–207°. In der wäßr. Phase lassen sich *Chlorid-Ionen* nachweisen.

Thermische Zersetzung von 7: 5.5 g **7** werden 24 Stdn. im Bombenrohr auf 210° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entweichen große Mengen von HCl und wenig CO₂. Der Rohrinhalt wird bei 760 Torr destilliert. Dabei bleiben 0.7 g *Dichlormaleinsäureanhydrid* zurück. Nach Sublimation bei 16 Torr Schmp. und Misch-Schmp. 118–119°.

Das Destillat wird in Äther aufgenommen und die Lösung mit 2n NaOH ausgeschüttelt. Aus der Ätherlösung isoliert man durch Destillation ca. 3.5 g *Tetrachloräthyl* vom Sdp.₇₆₀ 121 bis 122°. Nach Ansäuern der alkalischen Lösung und Ausäthern werden 0.4 g *Trichloressigsäure* vom Schmp. 58° gewonnen.

Perchlorbutanal (9): 48.4 g (0.2 Mol) *Aldehyd 3⁶* in 60 ccm Chloroform werden unter Feuchtigkeitsausschluß bei –50° mit 30 ccm flüssigem *Chlor* versetzt und mit einer 500 Watt-Lampe belichtet, wobei die Temp. mit einem Tauchkühler auf –40° gehalten wird. Nach 5–6 Tagen läßt man die Temp. auf +10° ansteigen und entfernt das gelöste Chlor sowie das Lösungsmittel i. Vak. Aus dem farblosen Rückstand werden bei 0.1 Torr geringe Mengen einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 59–62° abdestilliert, worauf dieser sich verfestigt. Rohausb. 56.8 g (91%). Nach Abpressen auf Ton wird bei 90°(Badtemp.)/0.1 Torr sublimiert. Zers.-P. 88–96°.

C₄HCl₇O (313.3) Ber. C 15.33 H 0.32 Cl 79.23 Gef. C 15.24 H 0.16 Cl 79.44
Mol.-Gew. 318 (kryoskop. in Benzol)

Thermische Zersetzung von 9: 1.0 g **9** werden im Bombenrohr 48 Stdn. auf 180° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entweichen HCl und CO. Die Destillation der zurückbleibenden Flüssigkeit liefert 480 mg (61%) *Hexachlorpropen (10)* vom Sdp.₁₅ 97–98°; *n*_D²⁰ 1.5489. Aus dem Destillationsrückstand werden 180 mg **9** zurückgewonnen. Das gebildete CO wurde mit Palladiumchloridlösung nachgewiesen.

Alkaliabbau von 9: 1.0 g **9** werden mit 10 ccm 10proz. wäbr. *Kalilauge* kräftig gerührt. Schon nach kurzer Zeit tritt der charakteristische Geruch von **10** auf. Nach 1½ Stdn. ist die Reaktion beendet. Durch Ausäthern erhält man 0.70 g (89%) *Hexachlorpropen (10)* vom Sdp.₇₆₀ 207°. In der wäbr. Phase sind *Chlorid-Ionen* und *Formiat* nachweisbar.