

Über die Umsetzung von aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden mit Vinylchlorid

Von SIEGFRIED LUCKE und GERHARD BUCHMANN

Mit 6 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird die Synthese von β,β -Dichloräthyl- und β -Chlorvinylketonen aus aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden und Vinylchlorid beschrieben.

Bei diesen unter FRIEDEL-CRAFTS-Bedingungen durchgeführten Reaktionen bildet Oxalylchlorid kein α -Diketon. Oxalylchlorid reagiert phosgenanalog. Es entstehen in guten Ausbeuten 1,1,5,5-Tetrachlor-pentanon-(3) und 1,5-Dichlorpentadien-(1,4)-on(3).

Wider Erwarten werden aber diese Verbindungen unter den gleichen Bedingungen mit Phosgen selbst nicht erhalten. Für die unterschiedliche Reaktivität von Oxalylchlorid und Phosgen wird eine Erklärung auf elektronentheoretischer Grundlage gegeben.

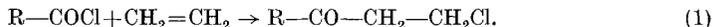
Während sich Malonylchlorid nicht mit Vinylchlorid umsetzen läßt, gibt Succinylchlorid ausschließlich ε,ε -Dichlor- γ -oxo-capronsäure.

Die Dicarbonsäuredichloride von Glutaryl- bis Sebacylchlorid setzen sich durch Addition an zwei Moleküle Vinylchlorid zu den erwarteten Bis-(β -dichloräthyl)-diketonen um. Substitutionsprodukte werden in direkter Reaktion nicht erhalten. Die entsprechenden Bis-(β -chlorvinyl)-diketone entstehen aus den Bis-(β,β -dichloräthyl)-diketonen bei der Dehydrochlorierung mit schwachen Basen.

Die IR-Spektren der dargestellten Ketone werden diskutiert.

1. Einleitung

Bei der Umsetzung von Alkenen mit Monocarbonsäurechloriden in Gegenwart saurer Katalysatoren, wie Aluminiumchlorid und wasserfreiem Zinkchlorid, entstehen β -Chlorketone nach folgender Gl. (1):



Diese Reaktion geht auf ein von KONDAKOW¹⁾ entdecktes und von KRAPIWIN²⁾ weiter ausgearbeitetes Verfahren zurück, wonach Vinylketone durch Anlagerung von Carbonsäurechloriden an Äthylen und eine nachfolgende

¹⁾ J. L. KONDAKOW, Über Synthesen in der Reihe aliphatischer Verbindungen unter dem Einfluß von Zinkchlorid (1894).

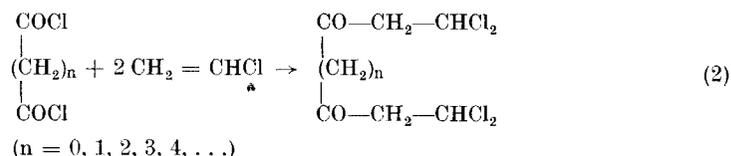
²⁾ S. G. KRAPIWIN, Bull. Kaiserl. Ges. Naturforscher (Moskau) 1908, S. 1-176 (ref. Chem. Zbl. 1910 I, 1335).

Dehydrohalogenierung hergestellt werden. Die ähnlichen Synthesen von Methyl-(β -chloräthyl)-keton aus Acetylchlorid und Äthylen und „chlorierter Ketone“ aus Acetyl-, Benzoyl- und Palmkernfettsäurechlorid mit Vinylchlorid wurden der Schering-Kahlbaum AG³⁾ bzw. IG-Farben patentiert⁴⁾. Über die Reaktionen des Acetylchlorids und seiner einfachen Homologen und Chlorsubstitutionsprodukte mit Äthylen, Vinylchlorid und anderen Chloralkenen berichteten CATCH und Mitarbeiter⁵⁾.

KLIMKO⁶⁾ setzte aromatische Carbonsäurechloride mit Vinylchlorid zu β , β -Dichloräthyl-aryl-ketonen um. Mit Acetylen konnten auch Furan-, Pyrrol- und Thiophencarbonsäurechloride in heterocyclische β -Chlorvinylketone überführt werden⁷⁾.

Eine ausführliche Zusammenfassung über die Darstellung und die Bedeutung der β , β -Dichloräthyl- bzw. β -Chlorvinylketone gibt KOTSCHETKOW⁸⁾.

Von den aliphatischen, gesättigten Dicarbonsäuredichloriden war prinzipiell ein ähnliches Reaktionsverhalten zu erwarten; beide Carbonsäurechloridgruppen sollten sich an je ein Molekül Vinylchlorid anlagern und so die entsprechenden bifunktionellen β , β -Dichloräthyl-diketone bilden (Gl. 2):



Es zeigte sich aber im Verlaufe der Arbeit, daß innerhalb der homologen Reihe der Dicarbonsäuredichloride Unterschiede im Reaktionsverhalten gegenüber Vinylchlorid auftreten. Die Reaktionen mit Oxalsäure- und Bernsteinsäuredichlorid werden deshalb von denen der übrigen Dicarbonsäuredichloride getrennt behandelt. Malonsäuredichlorid ließ sich unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht an Vinylchlorid anlagern.

Die Reaktionen wurden unter FRIEDEL-CRAFTS-Bedingungen mit Aluminiumchlorid als Katalysator durchgeführt. Mildere Katalysatoren wie Eisen-(III)-chlorid, Zinkchlorid und Zinntetrachlorid erwiesen sich als un-

³⁾ Schweiz. Pat. 132024 (1929).

⁴⁾ DRP. 733694 (1943).

⁵⁾ J. R. CATCH, D. F. ELLIOTT, D. H. HEY u. E. D. H. JONES, J. chem. Soc. (London) **1948** I, 278; vgl. auch N. JONES u. H. T. TAYLOR, ebenda **1961** I, 1345.

⁶⁾ W. T. KLIMKO, B. A. MICHALEW u. A. P. SKOLDINOW, Zurnal Obščeĭ Chimii (J. allg. Chem.) **27**, (89), 370 (1957).

⁷⁾ N. K. KOTSCHETKOW, E. E. NIFANTEW u. L. B. NIFANTEWA, Žurnal Obščeĭ Chimii (J. allg. Chem.) **30** (92), 241–245 (1960).

⁸⁾ N. K. KOTSCHETKOW, Chem. Techn. **7**, 518 (1955).

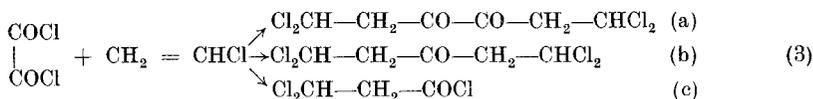
wirksam. Die Reaktionstemperaturen lagen zwischen -10° und $+20^{\circ}$. Als Lösungsmittel sind am besten Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff geeignet.

2. Reaktionen mit Oxalsäuredichlorid

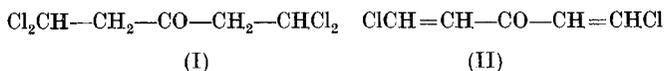
2.1. Reaktionsmöglichkeiten des Oxalsäuredichlorids und die Konstitution der Reaktionsprodukte

Nur mit sehr reaktionsfähigen Aromaten (z. B. Anisol) reagiert Oxalsäuredichlorid unter Beibehaltung der CO—CO-Gruppierung zu 1,2-Diketonen⁹⁾. Bevorzugt ist aber die unter Kohlenmonoxydabspaltung verlaufende Bildung von Monoketonen¹⁰⁾; weiterhin können Carbonsäurechloride entstehen¹¹⁾.

Danach ergeben sich für die Umsetzung mit Vinylchlorid die im folgenden Formelbild (3) veranschaulichten Reaktionsmöglichkeiten:

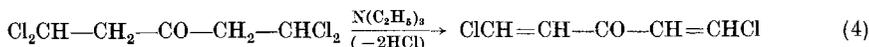


Ziel der Umsetzung mit Oxalsäuredichlorid war die Darstellung des 1,1,6,6-Tetrachlor-hexan-dion-(3,4) (3a), diese Verbindung und das β,β -Dichlorpropionylehlorid (3c) konnten nicht erhalten werden. Dagegen bilden sich je nach den gewählten Reaktionsbedingungen 1,1,5,5-Tetrachlorpentanon-(3) (I) (3b) oder 1,5-Dichlorpentadien-(1,4)-on-(3) (II).



Wird die Umsetzung bei -10 bis 0°C durchgeführt, entsteht das 1,1,5,5-Tetrachlor-pentanon-(3) (I) (Additionsprodukt), welches bei Temperaturerhöhung auf $+10$ bis 20°C durch Chlorwasserstoffabspaltung in exothermer Reaktion in das 1,5-Dichlor-pentadien-(1,4)-on-(3) (II) (Substitutionsprodukt) übergeht.

In Gegenwart schwach basischer Reagenzien, wie Triäthylamin, kann (II) aus (I) in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden⁴⁾.



Die Dehydrohalogenierung wird in Äther bei -10 bis 0°C durchgeführt.

⁹⁾ H. STAUDINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 1594 (1912); N. SCHAPIRO, ebenda **66**, 1370 (1933); A. SCHÖNBERG u. O. KRAEMER, ebenda **55**, 1190 (1922).

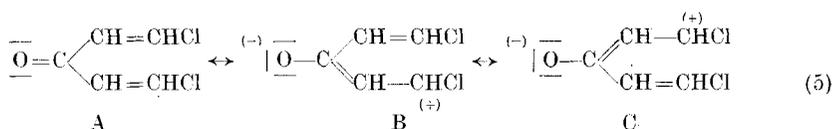
¹⁰⁾ H. STAUDINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 3566 (1908); H. STAUDINGER, Helv. chim. Acta **4**, 341 (1921).

Durch Überführung der beiden Verbindungen (I) und (II) in bereits bekannte Acetonderivate und durch die Auswertung ihrer IR-Spektren (s. S. 290, 291) konnte ihre Konstitution gesichert werden.

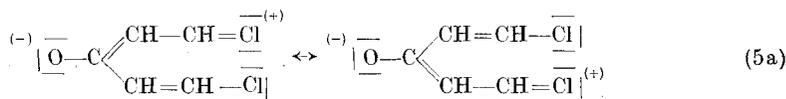
1,1,5,5-Tetrachlor-pentanon-(3) (I) und 1,5-Dichlor-pentadien-(1,4)-on-(3) (II) sind kristalline verhältnismäßig unbeständige Verbindungen. Unter Kühlung können aber beide Substanzen wochenlang unzersetzt aufbewahrt werden, und im Vakuum sind sie ohne Zersetzung destillierbar. Die Verbindung (II) ist schon unterhalb ihres Siedepunktes stark flüchtig. Nach längerem Stehen bei Raumtemperatur färben sich beide Ketone unter gleichzeitiger Chlorwasserstoffabspaltung schwarzbraun. Die Zersetzung von 1,1,5,5-Tetrachlor-pentanon-(3) (I) verläuft über das 1,5-Dichlor-pentadien-(1,4)-on-(3) (II).

Der freiwerdende Chlorwasserstoff wirkt autokatalytisch auf den Zersetzungsvorgang ein.

Das Molekül des 1,5-Dichlor-pentadien-(1,4)-on-(3) ist theoretisch interessant, da in ihm ein mesomeres System vorliegt, das sich durch folgende Grenzformeln beschreiben läßt (5 und 5a):



Die Grundstruktur A befindet sich im mesomeren Gleichgewicht mit den polaren Grenzstrukturen B und C. Weitere Resonanzmöglichkeiten ergeben sich durch Einbeziehung der freien Elektronenpaare der Chloratome (+M-Effekt) in die Mesomerie (D; E),



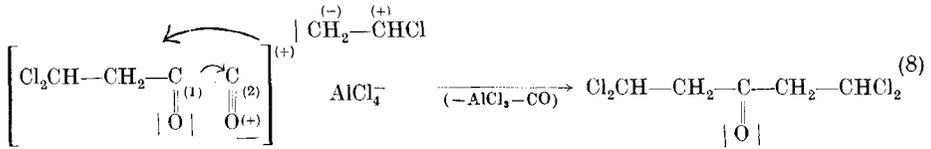
so daß ein Kettenmolekül mit einer über das gesamte System verteilten π -Elektronenwolke resultiert.

2.2. Betrachtungen über den Reaktionsmechanismus

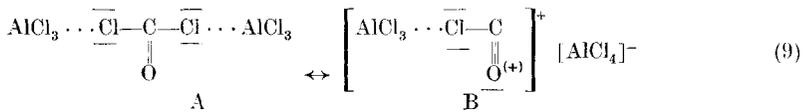
Wie die erhaltenen Reaktionsprodukte (I) und (II) bewiesen, setzt sich Oxalsäuredichlorid mit Vinylchlorid unter Abspaltung von Kohlenmonoxyd, d. h. phosgenanalog um. Mit Phosgen an Stelle von Oxalsäuredichlorid durchgeführte Versuche ergaben jedoch kein 1,1,5,5-Tetrachlor-pentanon-(3) (I) bzw. 1,5-Dichlorpentadien-(1,4)-on-(3) (II), sondern lediglich Polychlor-kohlenwasserstoffe.

Somit verläuft die Ketonsynthese mit Oxalsäuredichlorid nicht über das Phosgenmolekül, sondern als Primärschritt ist die Einführung der CO—COCl

Die Abspaltung des Kohlenmonoxyds erfolgt unter Mitnahme des Bindungselektronenpaares und hinterläßt eine Elektronenlücke am C₁, in die sich der Carbeniatskohlenstoff des zweiten Vinylchloridmoleküls einlagert (s. Gl. (8)).



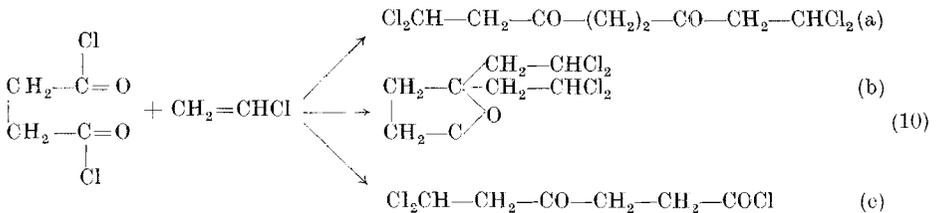
Im Gegensatz hierzu besteht im Phosgenmolekül die Möglichkeit einer teilweisen Kompensierung der positiven Ladung am Kohlenstoffatom, da es drei +M-Substituenten trägt (s. Gl. (9)).



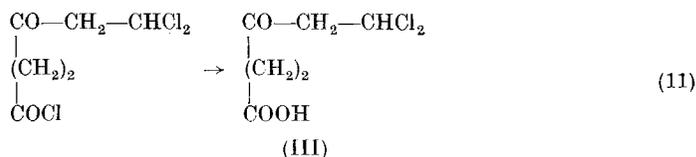
In der Carboxoniumsalzstruktur (B) ist nicht mehr das Kohlenstoffatom, sondern das Sauerstoffatom Träger der positiven Ladung, womit sich die gegenüber dem Oxalsäuredichlorid geringere elektrophile Kraft des Phosgens erklärt.

3. Reaktionen mit Bernsteinsäuredichlorid

Die Addition von Bernsteinsäuredichlorid an Vinylchlorid sollte zur Bildung von 1,1,8,8-Tetrachlor-octandion-(3,6) (a) oder von 4,4-Bis-(dichloräthyl)-4-butyrolacton (b) führen, da Bernsteinsäuredichlorid sowohl in einer offenkettigen als auch in einer cyclischen Form reagieren kann. Als Nebenprodukt konnte noch ϵ, ϵ -Dichlor- γ -oxo-capronsäurechlorid (c) erwartet werden (s. Formelübersicht 10).



Im Gegensatz zu den bisher bekannten Reaktionen von Bernsteinsäuredichlorid unter FRIEDEL-CRAFTS-Bedingungen reagiert mit Vinylchlorid nur eine Carbonsäurechloridgruppe. In befriedigender Ausbeute bildet sich ϵ, ϵ -Dichlor- γ -oxo-capronsäurechlorid (s. Gl. (10c)), das mit Wasser zur ϵ, ϵ -Dichlor- γ -oxo-capronsäure (III) hydrolysiert (s. Gl. (1.1)).

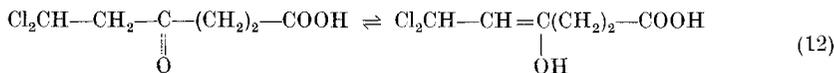


γ -Ketosäurechloride sind in bisher bekannten Arbeiten aus Bernsteinsäuredichlorid nur als Nebenprodukte erhalten worden.

Chlorvinylverbindungen, die durch Chlorwasserstoffabspaltung aus den gesättigten Dichloräthylverbindungen entstehen können, sind nicht nachgewiesen worden.

Das ϵ, ϵ -Dichlor- γ -oxo-capronsäurechlorid bildet mit dem Aluminiumchlorid ein hellgelbes, feinkristallines, in Tetrachlorkohlenstoff unlösliches Additionsprodukt, das abgetrennt werden kann; ohne eine Isolierung dieser Zwischenverbindung führt die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches nicht zum Erfolg.

Das ϵ, ϵ -Dichlor- γ -oxo-capronsäurechlorid konnte nicht rein dargestellt werden, da es sich bei seiner Destillation vollständig zersetzt. Auch die in farblosen Nadeln kristallisierende ϵ, ϵ -Dichlor- γ -oxo-capronsäure (III) ist thermisch instabil und spaltet schon bei Raumtemperatur unter Dunkel-färbung Chlorwasserstoff ab; seine wäßrige Lösung reagiert sauer. Mit Eisen-(III)-chlorid ergibt die neutrale, wäßrige Lösung von (III) eine Rotfärbung, die auf eine teilweise Enolisierung des Moleküls hinweist (s. Gl. 12).

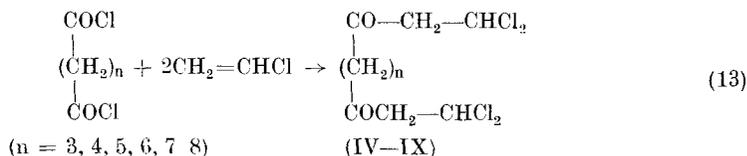


Die Molekulargewichtsbestimmungen der ϵ, ϵ -Dichlor- γ -oxo-capronsäure (III) in Benzol lassen eine für Carbonsäuren typische Dimerisierung der Carboxylgruppen erkennen.

Die Addition von Bernsteindichlorid an zwei Moleküle Vinylchlorid läßt sich auch durch eine Verlängerung der Reaktionszeit und Vergrößerung der Katalysatormenge nicht erzielen. Schon bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 30 °C färbt sich die Reaktionsmischung schwarzbraun, und aus den bei ihrer Zersetzung mit Eis entstehenden teerartigen Reaktionsprodukten konnten keine reinen Substanzen isoliert werden. Auch ohne Anwendung von Verdünnungsmitteln setzt sich Bernsteinsäuredichlorid mit Vinylchlorid nur zur ϵ, ϵ -Dichlor- γ -oxo-capronsäure (III) um. Die funktionellen Gruppen in (III) wurden durch entsprechende Derivate und durch das Infrarotspektrum (s. S. 293) bestätigt.

4. Reaktionen mit den Dicarbonsäure-dichloriden vom Glutarsäure- bis zum Sebacinsäuredichlorid

Die Dicarbonsäuredichloride vom Glutarsäure- bis zum Sebacinsäuredichlorid bilden bei der Umsetzung mit Vinylchlorid die erwarteten Bis-(β,β -dichloräthyl)-diketone, indem sich ein Molekül Dicarbonsäuredichlorid an zwei Moleküle Vinylchlorid anlagert (Gl. (13)).

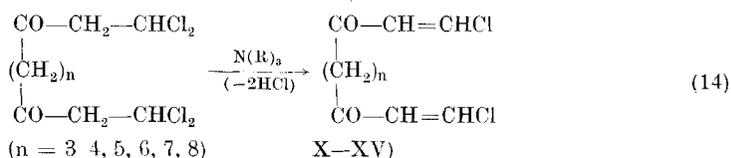


Auf diese Weise wurden dargestellt:

- 1, 1, 9, 9-Tetrachlor-nonan-dion-(3, 7) (IV)
- 1, 1, 10, 10-Tetrachlor-decan-dion-(3, 8) (V)
- 1, 1, 11, 11-Tetrachlor-undecan-dion-(3, 9) (VI)
- 1, 1, 12, 12-Tetrachlor-dodecan-dion-(3, 10) (VII)
- 1, 1, 13, 13-Tetrachlor-tridecan-dion-(3, 11) (VIII)
- 1, 1, 14, 14-Tetrachlor-tetradecan-dion-(3, 12) (IX)

Die Umsetzungen zu den Bis-(β,β -dichloräthyl)-diketonen erfolgen ohne Nebenreaktionen in guten Ausbeuten; es entstehen keine Chlorvinylketone oder Ketosäurechloride. Auch Glutarsäuredichlorid reagiert nur in der symmetrischen, offenkettigen Form. Einige Tetrachlordiketone (IV; V) bilden mit Aluminiumchlorid, wie das ϵ,ϵ -Dichlor- γ -oxo-capronsäurechlorid (III), in Methylenechlorid schwerlösliche, kristalline Additionsverbindungen, die bei 0°C und bei Feuchtigkeitsausschluß beständig sind. Die Konstitution der Tetrachlordiketone wurde durch Umsetzungen mit Sulfaguanidin und Hydrazin zu Sulfanilylamidopyrimidinen bzw. Bis-pyrazolen, durch Dehydrohalogenierung zu den entsprechenden Chlorvinylketonen und physikalisch durch Auswertung der IR-Spektren (s. S. 290, 291) bewiesen. Ferner führt die Reaktion mit Aminen und Phenolen unter Chloraustausch zu β -Amino- bzw. β -Phenoxy-vinylketonen.

Die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus den Bis-(β,β -dichloräthyl)-diketonen gelingt leicht in Äther als Lösungsmittel bei Gegenwart äquimolarer Mengen Triäthylamin (Gl. (14)).



Folgende Bis-(β -chlorvinyl)-diketone wurden erhalten:

- 1,9-Dichlor-nonadien-(1,8)-dion-(3,7) (X)
- 1,10-Dichlor-decadien-(1,9)-dion-(3,8) (XI)
- 1,11-Dichlor-undecadien-(1,10)-dion-(3,9) (XII)
- 1,12-Dichlor-dodecadien-(1,11)-dion-(3,10) (XIII)
- 1,13-Dichlor-tridecadien-(1,12)-dion-(3,11) (XIV)
- 1,14-Dichlor-tetradecadien-(1,13)-dion-(3,12) (XV)

Die Dehydrohalogenierung kann auch aus den in Methylenchlorid oder Tetrachlorkohlenstoff gelösten Bis-(β,β -dichloräthyl)-diketonen durch Erhitzen mit 10proz. wäßriger Kaliumhydroxydlösung erfolgen.

Im Gegensatz zum 1,5-Dichlor-pentadien-(1,4)-on-(3) (II) können die Bis-(β -chlorvinyl)-diketone nicht in direkter Synthese aus den Dicarbonsäuredichloriden und Vinylchlorid erhalten werden. In ihrem physikalischen und chemischen Verhalten zeigen die Ketone (IV—XV) weitgehende Übereinstimmung. Sie sind farblos, kristallin, wachsw weich und geruchlos. Ihre Schmelzpunkte liegen zwischen 40 und 92°C, jedoch sind diejenigen der Chlorvinylverbindungen höher als die der zugehörigen gesättigten Ketone. Während bei den Bis-(β,β -dichloräthyl)-diketonen die Schmelzpunkte nahezu gleiche Werte annehmen, zeigt ein Vergleich der Schmelzpunkte der Bis-(β -chlorvinyl)-diketone untereinander einige Unregelmäßigkeiten (Abb. 1).

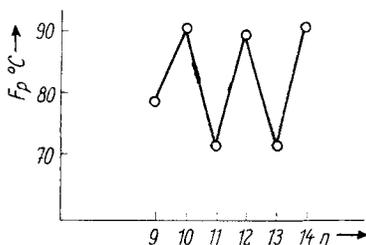


Abb. 1. Schmelzpunkt der Bis-(β -chlorvinyl)-diketone in Abhängigkeit von der Anzahl der Kohlenstoffatome (n)

Die Bis-(β -chlorvinyl)-diketone mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen schmelzen niedriger als die um ein C-Atom unterschiedlichen geradzahigen Homologen. Diese Schmelzpunktdifferenzen sind wahrscheinlich durch Unterschiede der Gitterkräfte bedingt, die auch in ihrem Löslichkeitsverhalten zum Ausdruck kommen: Die Bis-(β -chlorvinyl)-diketone mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen sind in Äther, Äthanol und in den üblichen organischen Lösungsmitteln wesentlich leichter löslich als ihre geradzahigen Homologen.

Wenig oberhalb ihrer Schmelzpunkte zersetzen sich die Ketone (IV—XV). Sie sind deshalb auch im Hochvakuum nicht destillierbar. Aus Äthanol kristallisieren sie in feinen, farblosen, stark verfilzten Nadeln oder in Blättchen. Bei 0°C sind die wochenlang haltbar, dagegen zersetzen sie sich bei Raumtemperatur unter Chlorwasserstoffabspaltung. Die Bis-(β,β -dichloräthyl)-

und Bis-(β -chlorvinyl)-diketone wirken wie 1,1,5,5-Tetrachlorpentanon-(3) (I) und 1,5-Dichlor-pentadien-(1,4)-on-(3) (II) stark hautreizend.

Über die vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten der bifunktionellen β -Chlorketone wird später berichtet.

5. Diskussion der IR-Spektren der dargestellten β -Halogenketone

In den IR-Spektren der Bis-(β,β -dichloräthyl)-diketone liegt die von der C=O-Valenzschwingung herrührende Absorptionsbande zwischen 1721 cm^{-1} und 1729 cm^{-1} . Eine Wechselwirkung zwischen den beiden Carbonylgruppen der 1,5- bis 1,9-Diketone ist nicht festzustellen. Im Spektrum des 1,1,5,5-Tetrachlor-pentanon-(3) (I) (Abb. 2) erscheint die Carbonylbande um etwa 20 cm^{-1} nach kürzeren Wellenlängen verschoben. Möglicherweise beruht dieser Effekt auf Wechselwirkungen zwischen den Carbonylschwingungen und den sehr intensiven C—Cl-Valenzschwingungen, die als asymmetrische und symmetrische Schwingung getrennt bei 696 cm^{-1} und 621 cm^{-1} auftreten. Ihre Intensität ist vergleichbar mit derjenigen der Carbonylbande.

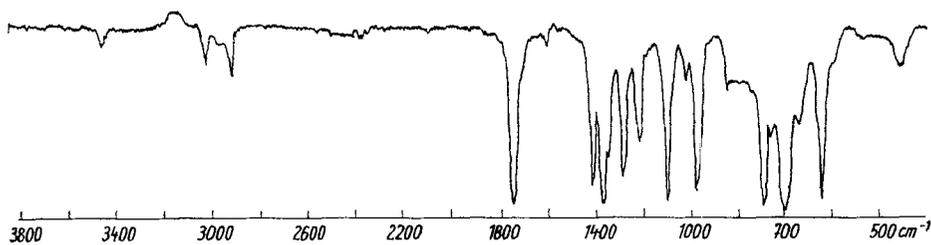


Abb. 2. IR-Spektrum des 1,1,5,5-Tetrachlor-pentanon-(3) (I)

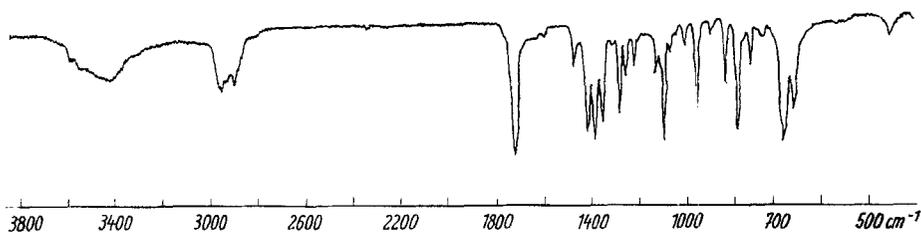


Abb. 3. IR-Spektrum des 1,1,10,10-Tetrachlor-decandion-(3,8) (V)

Die Bis-(β,β -dichloräthyl)-diketone besitzen mittelstarke C—Cl-Valenzbanden zwischen 677 cm^{-1} und 646 cm^{-1} . Die Abb. 3 zeigt als Beispiel das Spektrum des 1,1,10,10-Tetrachlordecandion-(3,8) (V). In Tab. 1 sind die Wellenzahlen der C=O- und C—Cl-Valenzschwingungen der β,β -Dichlor-äthylketone zusammengestellt.

Tabelle 1

Verbindung	$\nu_{\text{C=O}} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{C-Cl}} \text{ cm}^{-1}$
1,1,5,5-Tetrachlor-pentan- non-(3) (I)	1742 (ss)	619 (ss) 696 (ss)
1,1,9,9-Tetrachlor-nonandion- (3,7) (IV)	1722 (ss)	654 (m) 677 (s)
1,1,10,10-Tetrachlor-decan- dion-(3,8) (V)	1721 (s)	654 (m) 671 (s)
1,1,11,11-Tetrachlor-undecan- dion-(3,9) (VI)	1721 (s)	650 (w) 671 (s)
1,1,13,13-Tetrachlor-tridecan- dion-(3,11) (VIII)	1729 (s)	640 (m) 673 (s)
1,1,14,14-Tetrachlor-tetra- decan-dion-(3,12) (IX)	1728 (s)	646 (m) 677 (s)

Nach BELLAMY¹²⁾ vermindert eine aliphatische C=C-Doppelbindung in Konjugation mit einer Carbonylgruppe die Carbonylfrequenz um etwa 40 cm^{-1} . Für das $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ -ungesättigte 1,5-Dichlorpentadien-(1,4)-on-(3) (II) verschiebt sich die Carbonylabsorption im Vergleich zum gesättigten 1,1,5,5-Tetrachlor-pentanon-(3) (I) um 59 cm^{-1} nach 1683 cm^{-1} (Abb. 4), während die Carbonylabsorption der Bis-(β -chlorvinyl)-diketone eine starke Bande zwischen $1671-1675 \text{ cm}^{-1}$ in Übereinstimmung mit dem genannten Wellenzahlbereich ergibt (Abb. 5).

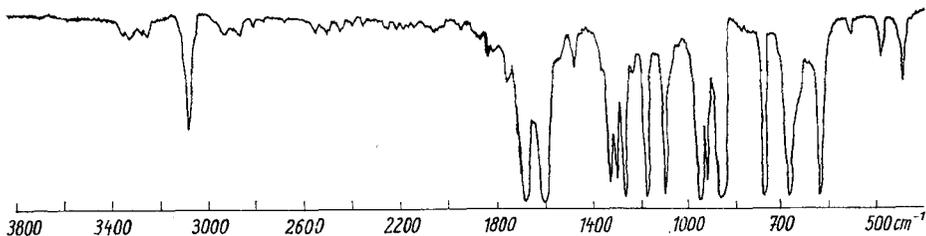


Abb. 4. IR-Spektrum des 1,5-Dichlor-pentadien-(1,4)-on-(3) (II)

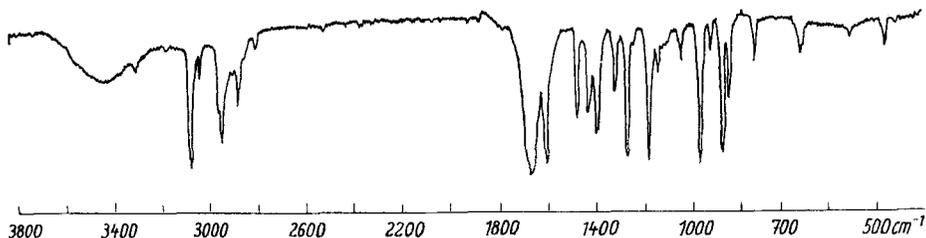


Abb. 5. IR-Spektrum des 1,10-Dichlor-decadien-(1,9)-dion-(3,8) (X)

¹²⁾ L. J. BELLAMY, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1955, S. 33.

Die schwachen Infrarotbanden der C=C-Valenzschwingungen nicht konjugierter Systeme werden in Wechselbeziehung mit einer Carbonylabsorption wesentlich verstärkt. Sie treten in den Bis-(β -chlorvinyl)-diketonen X—XV als starke Bande zwischen 1604—1612 cm^{-1} auf.

Die CH-Valenzschwingungen der $-\text{CH}=\text{CH}$ -Gruppen in den β -Chlorvinylketonen treten mit ziemlich unveränderter Lage im Spektralbereich von 3071—3079 cm^{-1} auf.

Zwischen 954—971 cm^{-1} zeigen alle Bis-(β -halogenvinyl)-ketone eine intensive Bande, die den Deformationsschwingungen der nicht in der Ebene der Doppelbindung befindlichen Wasserstoffatome zugeschrieben wird, und die nur im Falle einer trans-Konfiguration an der Doppelbindung in Erscheinung tritt¹³).

Nach diesem Befund liegen die dargestellten β -Chlorvinylketone in der trans-Form vor. KOTSCHETKOW¹⁴) fand für monofunktionelle β -Chlorvinylketone eine intensive Linie bei 984—986 cm^{-1} . Möglicherweise ist für die langwellige Absorption der Bis-(β -chlorvinyl)-diketone ein Einfluß der Bifunktionalität der Verbindungen verantwortlich.

Im Bereich um 1400 cm^{-1} treten mehrere mittelstarke Banden auf, die den CH_2 -Deformationsschwingungen zuzuordnen sind. Durch die benachbarte Carbonylsubstitution ist die Intensität dieser Absorption beträchtlich verstärkt und gleichzeitig die Verschiebung der Banden zu größeren Wellen-

Tabelle 2

Verbindung	$\nu_{\text{C=O}}$ cm^{-1}	$\nu_{\text{C=C}}$ cm^{-1}	$\delta_{\text{C-H}}$ cm^{-1}
1,5-Dichlor-pentadien-(1,4)-on-(3) (II)	1683 (ss)	1608 (ss)	954 (m)
1,9-Dichlor-nonadien-(1,8)-dion-(3,7) (X)	1671 (s)	1604 (s)	963 (m)
1,10-Dichlor-decadien-(1,9)-dion-(3,8) (XI)	1675 (s)	1608 (s)	967 (m)
1,11-Dichlor-undecadien-(1,10)-dion-(3,9) (XII)	1671 (s)	1605 (s)	963 (m)
1,13-Dichlor-tridecadien-(1,12)-dion-(3,11) (XIV)	1675 (s)	1612 (s)	965 (m)
1,14-Dichlor-tetradecadien-(1,13)-dion-(3,12) (XV)	1672 (s)	1604 (s)	964 (m)

¹³) L. J. BELLAMY, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1955, S. 37.

¹⁴) N. K. KOTSCHETKOW, B. G. GOTTICH, W. G. WINOKUROW u. R. M. CHOMUTOW, Doklady Akademie Nauk SSSR (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **125**, 89 (1959); vgl. N. K. KOTSCHETKOW, Prakt. Chem. (Wien) **1961**, 336—343.

längen bedingt. Normalerweise liegen die CH_2 -Deformationsschwingungen um 1460 cm^{-1} , und Abweichungen um mehr als $10\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ sind selten¹⁵⁾.

In Tab. 2 sind die Wellenzahlen der $\text{C}=\text{O}$ - und $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungen der untersuchten β -Halogenvinylketone zusammengefaßt. Spalte 3 enthält die Wellenzahlen der $=\text{CH}$ -Deformationsbanden.

Das Spektrum der ϵ, ϵ -Dichlor- γ -oxo-capronsäure (III) (Abb. 6) zeigt das für die dimere Form der Carbonsäuren charakteristische breite Absorptionsgebiet der OH -Valenzschwingungen mit vielen Maxima zwischen 2600 cm^{-1}

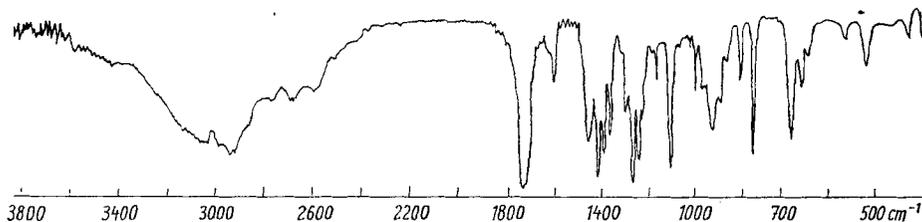


Abb. 6. IR-Spektrum der ϵ, ϵ -Dichlor- γ -oxo-capronsäure (III)

und 3200 cm^{-1} . Die Carbonylvalenzschwingungen der γ -Oxosäure treten als einzige, sehr starke Bande bei 1734 cm^{-1} auf. Es ist kein nennenswerter Wechselwirkungseffekt zwischen den beiden Carbonylgruppen festzustellen. Dagegen weist das Spektrum der Bernsteinsäure noch zwei Banden bei 1700 cm^{-1} und 1780 cm^{-1} auf¹⁶⁾.

6. Beschreibung der Versuche

6.1. Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung der aliphatischen Dicarbonsäuredichloride mit Vinylchlorid

In einem mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und CaCl_2 -Rohr versehenen Vierhalskolben werden 1,1 Mol wasserfreies Aluminiumchlorid in trockenem Methylenchlorid oder Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und unter Rühren und Kühlen auf 0 bis -10°C während einer halben Stunde tropfenweise mit 0,5 Mol Dicarbonsäuredichlorid versetzt. Anschließend wird der Tropftrichter entfernt und 3–4 Stunden Vinylchlorid bei 0 bis $+20^\circ\text{C}$ eingeleitet. Fällt im Verlaufe der Reaktion eine kristalline, schwerlösliche Komplexverbindung des Aluminiumchlorids mit dem Reaktionsprodukt aus, wird diese abgesaugt und teilweise auf zerstoßenes Eis gegeben. Entsteht dieses Zwischenprodukt nicht, wird die gesamte Reaktionsmischung in Eis eingerührt. Die sich dabei bildenden Schichten werden getrennt und die wäßrige Lösung anschließend mit Methylenchlorid oder Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Die organischen Schichten werden vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet und mit A-Kohle entfärbt. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibende Rückstand wird entweder durch Vakuumdestillation oder durch Umkristallisation gereinigt. Eine wirksame, bequeme Reinigungsmethode ist die Behandlung der in

¹⁵⁾ L. J. BELLAMY, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1955, S. 17.

¹⁶⁾ L. J. BELLAMY, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Steinkopff-Verlag Darmstadt 1955, S. 138.

Nach voranstehender Vorschrift wurden folgende Verbindungen dargestellt:

Tabelle 3

Lfd. Nr.	Verbindung	Phys. Konst.	Bemerkungen	Ausbeute %	ber.	Analyse gef.
1	1,1,5,5-Tetrachlor-penta-non-(3) (I)	Fp. 40–41 °C Kp. ₁₀ 125–130 °C	Rk.-Temp. –10 bis 0 °C	69,5	C 26,82 H 2,70 Cl 63,34	C 26,81 H 2,52 Cl 63,07
2	1,5-Dichlor-pentadien-(1,4) on-(3) (II)	Fp. 81–82 °C Kp. ₁₀ 110–115 °C	Rk.-Temp. +5 bis 10 °C	67,2	C 39,77 H 2,67 Cl 46,96	C 39,56 H 2,58 Cl 47,00
3	ϵ,ϵ -Dichlor- α -oxo-capronsäure (III)	Fp. 79–80 °C	kristallines Zwischenprodukt in CH ₂ Cl ₂ ; Rk.-Temp. 0 bis +5 °C	60,2	C 36,20 H 4,05 Cl 35,62	C 36,49 H 4,15 Cl 35,85
4	1,1,9,9-Tetrachlor-nonan-dion-(3,7) (IV)	Fp. 52–53 °C		55,1	C 36,76 H 4,11 Cl 48,24	C 36,98 H 4,38 Cl 47,85
5	1,1,10,10-Tetrachlor-decan-dion-(3,8) (V)	Fp. 42 °C		71,9	C 38,99 H 4,58 Cl 46,04	C 38,80 H 4,56 Cl 45,79
6	1,1,11,11-Tetrachlor-unde-can-dion-(3,9) (VI)	Fp. 41 °C	Rk.-Temp. +5 bis +10 °C	86,2	C 41,03 H 4,84	C 40,97 H 5,01
7	1,1,12,12-Tetrachlor-dode-can-dion-(3,10) (VII)	Fp. 67–68 °C		70,4	Cl 42,20	Cl 41,98
8	1,1,13,13-Tetrachlor-tride-can-dion-(3,11) (VIII)	Fp. 40–41 °C	Rk.-Temp. 0 bis +5 °C	71,8	C 44,59 H 5,76	C 44,80 H 5,93
9	1,1,14,14-Tetrachlor-tetra-decan-dion-(3,12) (IX)	Fp. 40–41 °C	Rk.-Temp. +10 bis +20 °C	89,0	C 46,10 H 6,09 Cl 38,96	C 45,92 H 6,12 Cl 38,81

Nach voranstehender Vorschrift wurden folgende Verbindungen dargestellt:

Tabelle 4

Lfd. Nr.	Verbindung	Fp. °C	Variante	Ausbeute %	Analyse	
					ber.	gef.
1	1,5-Dichlor-pentadien-(1,4)-on-(3) (II)	80–81	A	quant.	s. Tab. 3	lfd. Nr. 2
2	1,9-Dichlor-nonadien-(1,8)-dion-(3,7) (X)	78–79	A	92,5	C 48,89 H 4,56	C 49,12 H 4,68
3	1,10-Dichlor-decadien-(1,9)-dion-(3,8) (XI)	91	A	94,1	C 51,08 H 5,14 Cl 30,16	C 50,85 H 5,25 Cl 29,79
4	1,11-Dichlor-undecadien-(1,10)-dion-(3,9) (XII)	71–72	A	94,8	C 53,03 H 5,66 Cl 28,46	C 53,00 H 5,75 Cl 28,40
5	1,12-Dichlor-dodecadien-(1,11)-dion-(3,10) (XIII)	90–91	A	quant.	C 54,76 H 6,13 Cl 26,95	C 54,57 H 6,23 Cl 26,76
6	1,13-Dichlor-tridecadien-(1,12)-dion-(3,11) (XIV)	72	A	quant.	C 56,33 H 6,55	C 56,09 6,72
7	1,14-Dichlor-tetradecadien-(1,13)-dion-(3,12) (XV)	91–92	A	86,2	C 57,74 H 6,92 Cl 24,35	C 58,01 H 7,10 Cl 24,05
8	1,14-Dichlor-tetradecadien-(1,13)-dion-(3,12) (XV)	91–92	B	67,5	s. lfd. Nr. 7	

Äther gelösten Verbindungen mit A-Kohle, wobei nach Abdampfen des Äthers im Vakuum die Substanzen in meist ausreichender Reinheit zurückbleiben. Die Ausbeuten sind auf die Dicarbonsäuredichloride bezogen.

6.2. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Bis- β -chlorvinyl)-ketone aus den Bis-(β , β -dichloräthyl)-ketonen

A. Die Bis-(β , β -dichloräthyl)-ketone (0,1 Mol) werden in 150 ml Äther gelöst und unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise mit einer ätherischen Lösung von Triäthylamin (0,25 mMol in 50 ml) versetzt. Das als Nebenprodukt gebildete Triäthylaminhydrochlorid fällt aus. Nach der Zugabe des Triäthylamins wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Kristallgemisch abgesaugt. Beim Eindunsten des Filtrates im Vakuum bleiben die Bis-(β -chlorvinyl)-ketone als farblose Kristallmasse zurück. Bei der Darstellung der in Äther schwerer löslichen Bis-(β -chlorvinyl)-ketone mit geradzahligem Kohlenstoffkette muß der Filtrerrückstand mehrmals mit Äther bei Siedetemperatur extra-

hiert werden. Die Ausbeuten werden auf die Bis-(β,β -dichloräthyl)-ketone bezogen. Die Verbindungen sind leichtlöslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Bei Raumtemperatur sind sie etwas beständiger als die Dichloräthylketone.

B. Die Bis-(β,β -dichloräthyl)-ketone (0,1 Mol) werden in Methylenchlorid oder Tetrachlorkohlenstoff (200 ml) gelöst und mit dem gleichen Volumen einer 10proz. wäßrigen Natriumcarbonat- oder Natriumhydroxydlösung unter Rückfluß erhitzt. Nach 2 bis 4 Stunden wird die organische Schicht von der wäßrigen getrennt und das Lösungsmittel nach der Entfärbung der braunen Lösung mit A-Kohle im Vakuum verdampft. Die Bis-(β -chlorvinyl)-ketone hinterbleiben als farbloser bis gelber Rückstand.

Wolfen (Krs. Bitterfeld), Forschungsgruppe Pharmazeutika des VEB
Farbenfabrik und

Merseburg, Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Merseburg.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Mai 1964.