

Darstellung und Reaktionen von β -Trichlormethyl- β -lactonen

Von

Helmut Ohse*, **Richard Palm**** und **Harald Cherdron*****

Aus der Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m. b. H., Schloß Birlinghoven
(Siegkreis)

(Eingegangen am 5. Mai 1967)

β -Trichlormethyl- β -lactone lassen sich in guten Ausbeuten durch unkatalysierte Addition von Keten an die entsprechenden Carbonylverbindungen darstellen. Sie zeigen nicht in allen Fällen die für β -Lactone typische Reaktionsweise.

β -trichloromethyl- β -lactones are prepared in good yields via uncatalyzed addition of ketene to the corresponding carbonyl compound. In some reactions deviations from the normal behaviour of β -lactones are observed.

Im Rahmen unserer Arbeiten über die ringöffnende Polymerisation von Lactonen¹ sollte der Einfluß von stark elektronenanziehenden Substituenten in β -Stellung auf die Polymerisierbarkeit von β -Lactonen untersucht werden. Dabei versuchten wir, zunächst an Hand einiger Umsetzungen Hinweise auf die bevorzugte Art der Ringöffnung (Acyl- oder Alkylspaltung) in β -Trichlormethyl- β -lactonen zu bekommen. Über diese Umsetzungen, die zum Teil zu unerwarteten Reaktionsprodukten führten, sowie über die Darstellung einiger β -Trichlormethyl- β -lactone wird im folgenden berichtet.

1. Darstellung von β -Trichlormethyl- β -lactonen

Zur Darstellung der β -Trichlormethyl- β -lactone wurde die bei Vier-ringlactonen häufig angewandte Addition von Keten an Carbonyl-

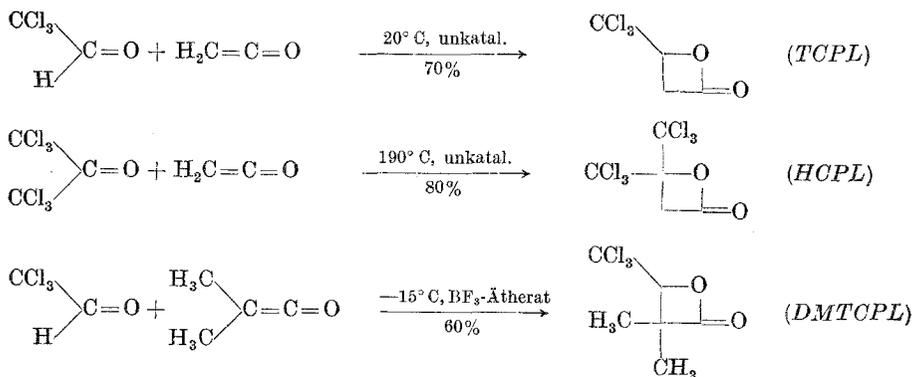
* Neue Anschrift: Farbenfabriken Bayer, Werk Dormagen.

** Neue Anschrift: Badische Anilin- und Sodafabrik, Kunststoff-Laboratorium.

*** Neue Anschrift: Farbwerke Hoechst, Kunststoff-Forschung.

¹ H. Ohse und H. Cherdron, Makromolek. Chem. **97**, 139 (1966) und frühere Arbeiten.

verbindungen^{2, 3} benutzt. Bemerkenswerterweise braucht man hier nicht in Verdünnung und bei tiefer Temperatur zu arbeiten; da die Carbonylbindung stark polarisiert ist, läuft die Addition außerdem ohne Katalysator ab, so daß Nebenreaktionen (Dimerisierung bzw. Oligomerisierung von Keten, Polymerisation der Lactone) weitgehend ausgeschaltet sind. So wurde β -Trichlormethyl- β -propiolacton (*TCPL*) durch Einleiten von gasförmigem Keten in Chloral bei Zimmertemperatur erhalten und β,β -Bis-(trichlormethyl)- β -propiolacton (*HCPL*) durch Einleiten von gasförmigem Keten in Hexachloraceton bei 190–200° C. Entsprechend erhält man α,α -Dimethyl- β -trichlormethyl- β -propiolacton (*DMTCPL*) durch Addition von Dimethylketen an Chloral, wobei allerdings hier die unkatalysierte Anlagerung sehr langsam verläuft, so daß man zweckmäßigerweise in Gegenwart von Katalysatoren wie BF_3 -Ätherat arbeitet. Eine Addition von Dimethylketen an Hexachloraceton zum α,α -Dimethyl- β,β -bis(trichlormethyl)- β -propiolacton konnte (wahrscheinlich aus sterischen Gründen) weder thermisch noch katalytisch erreicht werden:



Auch die von *Knunyants* und *Cheburkov*⁴ mit Lewis-Säuren als Katalysatoren beschriebene Anlagerung von Keten an Hexafluoraceton zum β,β -Bis-(trifluormethyl)- β -propiolacton ließ sich ohne Verringerung der Ausbeute unkatalysiert durchführen.

2. Reaktionen von β -Trichlormethyl- β -lactonen

2.1. Hydrolyse

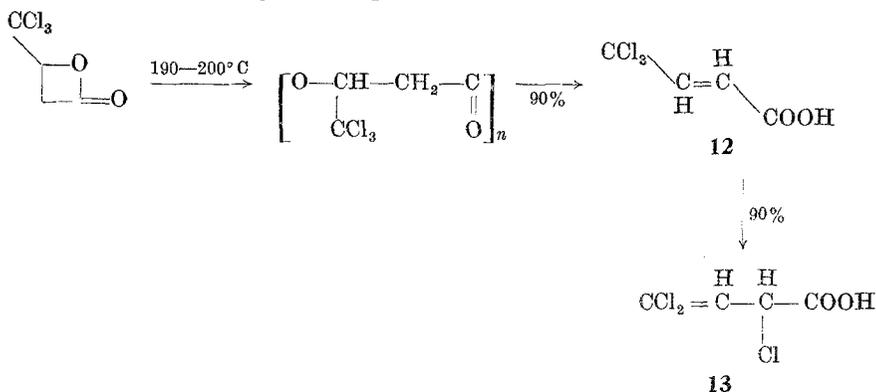
In ihrem hydrolytischen Verhalten zeigen die β -Trichlormethyl- β -lactone deutliche Unterschiede: So wird *TCPL* bereits von kochendem Wasser zur Hydroxysäure hydrolysiert, *HCPL* und *DMTCPL* sind

² *H. J. Hagemeyer*, Ind. Engng. Chem. **41**, 765 (1949).

³ Zusammenfassung s. *H. Kröper* in: *Houben/Weyl* **6/2**, 511 (1963).

⁴ *I. L. Knunyants* und *Y. A. Cheburkov*, Bull. Acad. Sci. USSR **1960**, 640.

tisch. Die Säure **13** ist noch nicht beschrieben; ihre Struktur wurde durch IR- und NMR-Messungen sichergestellt.



3. Zusammenfassung und Diskussion

β -Trichlormethyl- β -lactone lassen sich in guten Ausbeuten durch Addition von Keten bzw. Dimethylketen an die entsprechenden Carbonylverbindungen darstellen. Im Gegensatz zur üblichen Darstellungsweise von Vierringlactonen gelingt die Anlagerung von Keten an Chloral und Hexachloraceton infolge der Polarisierung der C=O-Bindung ohne Katalysator; Hexachloraceton addiert Keten allerdings merklich erst oberhalb 150°C . Bemerkenswert ist die Verschiebung der β -Lactonabsorption im IR von 1820 cm^{-1} nach 1860 cm^{-1} (*TCPL*) bzw. 1860 und 1895 cm^{-1} (*HCPL*) sowie 1840 und 1850 cm^{-1} (*DMTCPL*).

Die Reaktionen an diesen Lactonen sind durch eine Tendenz zur Ringöffnung im Sinne einer Acylspaltung gekennzeichnet. Hinsichtlich der Reaktivität gleichen sich *TCPL* und β -Bis(trifluormethyl)- β -propiolacton einerseits sowie *DMTCPL* und *HCPL* andererseits. Durch Umsetzung mit Diolen oder Diaminen gelingt es, auf einfache Weise die CCl_3 -Gruppe in bifunktionelle Derivate einzubauen, die sich für Polykondensationen und Polyadditionen eignen. Die dabei gebildeten sekundären bzw. tertiären OH-Gruppen sind durch die raumfüllenden CCl_3 -Gruppen sterisch gehindert; dadurch werden Kondensationsreaktionen erschwert. Additionsreaktionen dagegen verlaufen leichter, da durch den induktiven Effekt der Trichlormethylgruppen die Beweglichkeit des Hydroxylwasserstoffatoms vergrößert wird. Dies wurde durch kinetische Messungen bei der Reaktion mit Isocyanaten bestätigt. Die genannten Additionsreaktionen lassen sich auch an Polymeren mit z. B. OH- oder NH_2 -Gruppen durchführen, wobei man Pfropf- und Blockcopolymere erhalten kann. Bemerkenswert ist das Verhalten gegenüber katalytischen Mengen FeCl_3 : *TCPL* und *DMTCPL* werden ringöffnend polymerisiert, *HCPL* unterliegt einer Fragmentierungsreaktion zu 1,1,1,4,4-Pentachlorbuten-3-on-(2).

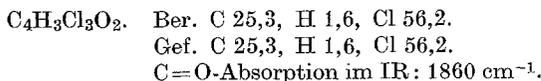
Auch bei der Pyrolyse zeigen β -Trichlormethyl- β -lactone ein von anderen Propiolactonen (die in CO_2 und Olefin zerfallen) abweichendes Verhalten: *DMTCPL* und *HCPL* zerfallen oberhalb 280°C in zahlreiche Bruchstücke, *TCPL* dagegen isomerisiert sich zur *trans*-4,4,4-Trichlorbuten-2-säure-(1) und diese zur 2,4,4-Trichlorbuten-2-säure-(1).

4. Beschreibung der Versuche

Die meisten der hier beschriebenen Umsetzungen wurden am β -Trichlormethyl- β -propiolacton (*TCPL*) durchgeführt. Einige Versuche (z. B. Hydrolyse, Umsetzung mit Alkoholen) deuten aber darauf hin, daß *HCPL* und *DMTCPL* unter ähnlichen Bedingungen wie *TCPL* reagieren.

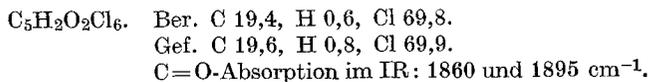
β -Trichlormethyl- β -propiolacton (*TCPL*)

In einem Dreihalskolben mit Thermometer, Gaseinleitungsrührer und einem auf etwa -80°C gekühlten Rückflußkühler werden bei Zimmertemp. 42 g (1 Mol) Keten* in 162 g (1,1 Mol) wasserfr. Chloral über einen Blasen-zähler eingeleitet. Nach kurzer Zeit beginnt eine exotherme Reaktion, so daß man den Kolben von außen mit Eiswasser kühlen muß. Nachdem man alles Keten eingeleitet hat, läßt man nachreagieren, bis kein Ketenrückfluß mehr zu beobachten ist. Anschließend wird direkt destilliert (Sdp._{0,25} $54-55^\circ\text{C}$). Ausb. an *TCPL*: 134 g (71%). Schmp. nach Umkristallisation aus Cyclohexan $37-38^\circ$



β,β -Bis(trichlormethyl)- β -propiolacton (*HCPL*)

In der gleichen Apparatur wie oben werden 477 g (1,8 Mol) Hexachloracetone auf $190-195^\circ$ erhitzt und dann über einen Blasen-zähler 84 g (2 Mol) Keten eingeleitet. Nach etwa 1 Stde. bemerkt man einen Rückfluß an Keten. Nachdem alles Keten eingeleitet ist, läßt man noch 2 Stdn. bei 195° und anschließend bei Zimmertemp. über Nacht nachreagieren. Durch Vakuumdestillation werden 456 g (82,5%) des gewünschten Lactons erhalten. Sdp._{0,02} 110° . Schmp. 52° .



α,α -Dimethyl- β -trichlormethyl- β -propiolacton (*DMTCPL*)

In der gleichen Apparatur wie oben werden 147 g (1 Mol) wasserfr. Chloral und 1,42 g (0,01 Mol) BF_3 -Ätherat auf -50°C gekühlt. Dann werden 84 g (1,2 Mol) Dimethylketen** eingeleitet, wobei die Temp. im Reaktionskolben

* Keten wurde durch Pyrolyse von Diketen gewonnen und zur Reinigung zweimal destilliert.

** Dimethylketen wurde nach *Mugno* und *Bornego*⁸ durch Pyrolyse von Isobuttersäureanhydrid dargestellt und sofort, ohne vorherige Lagerung, in das Reaktionsgefäß eingeleitet.

⁸ *M. Mugno* und *M. Bornego*, Chem. and Ind. (1964)/46/5.

auf etwa -15° ansteigt. Nachdem alles Dimethylketen eingeleitet ist, wird das Kältebad entfernt. Ab 30° verfärbt sich das Reaktionsprodukt und Kristalle scheiden sich aus. Diese werden abgesaugt und das Filtrat noch zweimal bei -70° ausgefroren. Die gesammelten Niederschläge werden in Petroläther mit Aktivkohle aufgeköcht, abfiltriert und ausgefroren. Ausb.: 130 g (60%). Schmp. 65° .

$C_6H_7Cl_3O_2$. Ber. C 33,1, H 3,25, Cl 48,9.

Gef. C 33,5, H 3,4, Cl 49,3.

C=O-Absorption im IR: 1840 und 1850 cm^{-1} .

4,4,4-Trichlor-3-hydroxybutansäure-(1) (1)

5 g β -Trichlormethyl- β -propiolacton werden in einem kleinen Überschuß *n*-NaOH gelöst. Die blanke Lösung wird mit HCl angesäuert und mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der äther. Lösung über $MgSO_4$ wird der Äther am Dünnschichtverdampfer abgezogen und der kristalline Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. an **1**: 4 g (73,4%). Schmp. $115-117^\circ$. $C_4H_5Cl_3O_3^*$.

4,4,4-Trichlor-3-trichlormethyl-3-hydroxybutansäure-(1) (2)

50 g β, β -Bis(trichlormethyl)- β -propiolacton werden mit 1500 ml 30proz. H_2SO_4 14 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Im Laufe der Reaktion geht das Lacton in Lösung und nach dem Abkühlen kristallisiert **2** aus. Nach Abfiltrieren, Trocknen und Umkristallisation aus Cyclohexan werden 35 g (66,4%) der Hydroxysäure **2** erhalten. Schmp. 160° .

$C_5H_4O_3Cl_6$. Ber. C 18,5, H 1,2, Cl 65,6.

Gef. C 18,9, H 1,5, Cl 65,0.

4,4,4-Trichlor-3-hydroxybutansäureamid-(1)

NH_3 -Gas wird in eine Lösung von 1,9 g (0,01 Mol) β -Trichlormethyl- β -propiolacton in 25 ml absol. Äther eingeleitet. Nach kurzer Zeit scheiden sich 2 g (97,0%) Hydroxyamid **4** aus; nach Umkristallisation aus Tetrahydrofuran/Wasser. Schmp. $113-115^\circ$.

$C_4H_6Cl_3NO_2$. Ber. C 23,4, H 2,9, Cl 51,3, N 6,9.

Gef. C 23,4, H 3,1, Cl 51,1, N 7,3.

Bis-[4,4,4-trichlor-3-trichlormethyl-3-hydroxybutansäure-(1)]-äthandiamid (5, m = 2)

Eine Lösung von 37,8 g (0,2 Mol) *TCPL* in 150 ml absol. Äther wird bei Zimmertemp. unter Rühren zu einer Lösung von 6,0 g (0,1 Mol) Äthylen-diamin langsam zugetropft. Dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch und trübt sich gleichzeitig. Man rührt noch über Nacht und saugt dann 37,7 g (86%) Hydroxydiamid ab. Schmp. $208-210^\circ$ (aus Methanol).

$C_{10}H_{14}Cl_6N_2O_4$. Ber. C 27,4, H 3,2, N 6,1, Cl 48,5.

Gef. C 27,8, H 3,4, N 6,1, Cl 48,6.

4,4,4-Trichlor-3-hydroxybutansäure-1-äthylester (6)

20 g β -Trichlormethyl- β -propiolacton werden in absol. Äthanol gelöst und nach Zugabe einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure für 6 Stdn. am Rückfluß gekocht. Die Mischung wird dann in Wasser gegeben und mit Äther mehr-

fach ausgeschüttelt. Die äther. Lösung wird über $MgSO_4$ getrocknet und anschließend der Äther abgezogen. Der kristalline Rückstand wird aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 18,5 g (74%). Schmp. 56°. $C_6H_9O_3Cl_3$ *.

In entsprechender Weise wurde der 4,4,4-Trichlor-3-trichlormethyl-3-hydroxybutansäure-1-methylester aus *HCPL* und Methanol dargestellt. Ausb. 76%. Schmp. 54°.

Äthylenglykol-bis-[4,4,4-trichlor-3-hydroxybutansäure-(1)]-ester

189,4 g (1,0 Mol) *TCPL* und 0,37 g p-Toluolsulfonsäure werden bei 90° in 31,0 g (0,5 Mol) Äthylenglykol gelöst und anschließend 2 Stdn. auf 100° und 15 Stdn. auf 110° erwärmt. Beim Abkühlen kristallisiert das Additionsprodukt aus. Schmp. (2mal aus Benzol) 94—97°. Ausb. 90%. $C_{10}H_{12}O_6Cl_6$ *.

2,2-Dimethylpropanediol-1,3-bis-[4,4,4-trichlor-3-hydroxybutansäure-(1)]-ester
(7, $m = 2$)

43,1 g (0,413 Mol) 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol, 156,8 g (0,825 Mol) *TCPL* und 0,85 g p-Toluolsulfonsäure wurden gut gemischt und 3 Stdn. auf 140° erhitzt. Ausb. 170 g (85%). Schmp. 132—134° (Nadeln aus Benzol). $C_{13}H_{17}O_6Cl_6$ *.

Glycerin-mono-[4,4,4-trichlor-3-hydroxybutansäure-(1)]-ester

35 g (0,38 Mol) Glycerin, 72 g (0,38 Mol) *TCPL* und 0,175 g p-Toluolsulfonsäure wurden gut gemischt und dann 1,5 Stdn. auf 140° erhitzt. Man erhält eine einheitliche, farblose und hochviskose Flüssigkeit. Molekulargewicht 281. Chlorgehalt 37,8%.

Glycerin-bis-[4,4,4-trichlor-3-hydroxybutansäure-(1)]-ester

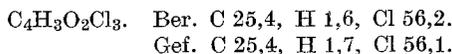
Man erhitzt eine Mischung aus 22 g (0,24 Mol) Glycerin, 90,5 g (0,48 Mol) *TCPL* und 0,110 g p-Toluolsulfonsäure 6 Stdn. auf 140°. Nach dem Abkühlen erstarrt das Addukt aus 1 Glycerin und 2 *TCPL* zu einer farblosen, spröden Masse. Molekulargewicht 470. Chlorgehalt 45%.

Glycerin-tris-[4,4,4-trichlor-3-hydroxybutansäure-(1)]-ester

Man erhitzt 15 g (0,164 Mol) Glycerin, 92,5 g (0,492 Mol) *TCPL* und 0,115 g p-Toluolsulfonsäure 8 Stdn. auf 140°. Das Addukt aus 1 Glycerin und 3 *TCPL* hinterbleibt nach dem Abkühlen als farblose, spröde Masse. Molekulargewicht 669. Chlorgehalt 48,5%.

trans-4,4,4-Trichlorbuten-(2)-säure-(1) (12)

In einem Rundkolben mit absteigendem Luftkühler (Säbelansatz) werden 5 g polymeres *TCPL* und 5% p-Toluolsulfonsäure im Ölpumpenvak. auf 220 bis 240° erhitzt. Die Säure **12** geht (Sdp._{0,08} 86—90°) im Verlaufe von etwa 3 Stdn. über. Ausb. 4,9 g (98%). Schmp. (Petroläther) 113—115°. $\nu_{C=C}$ 1650 cm^{-1} ; $\nu_{C=O}$ 1690 cm^{-1} .



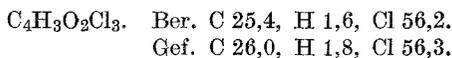
* Die Analysen (CH, Cl) gaben Werte, welche mit den für die angegebene Formel ber. innerhalb enger Fehlergrenzen übereinstimmten.

Wenn man vom monomeren *TCPL* ausgeht, ist die Ausb. an **12** meistens geringer, da gleichzeitig noch etwas Säure **13** gebildet wird.

Ein für obige Zwecke ausreichendes polymeres *TCPL* erhält man durch kationische Polymerisation⁹ von monomere *TCPL* (zweimal aus Petroläther umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet) in einem trockenen Rundkolben in Gegenwart von 10^{-2} Mol BF_3 -Ätherat oder FeCl_3 pro Mol *TCPL* bei 50° . Reaktionszeit 15 Stdn. Es kann ohne Reinigung weiterverwendet werden.

2,4,4-Trichlorbuten-(3)-säure-(1) (**13**)

320 g monomeres *TCPL* werden bei $200\text{--}220^\circ$ etwa 5 Stdn. am Rückfluß erhitzt und anschließend das dunkel gefärbte Produkt im Ölpumpenvakuum destilliert. Sdp._{0,08} 83° , $n_D^{20} = 1,5142$. $\nu_{\text{C=C}}$ 1618 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C=O}}$ 1725 cm^{-1} . Ausb. an **13** 280 g (87%). Die Umlagerung läßt sich am Verschwinden der β -Lactonabsorption im IR-Spektrum (1860 cm^{-1}) verfolgen.



⁹ R. Palm, H. Ohse und H. Cherdron, Makromolek. Chem., im Druck.