

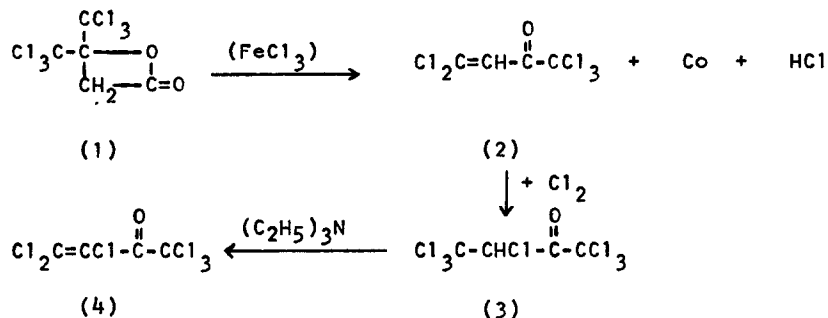
DARSTELLUNG UND FRAGMENTIERUNG VON
 β,β -BIS(TRICHLORMETHYL)- β -PROPIOLACTON.
 (1) (2)
 H. Chse und K. Pilgram

Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m.b.H.
 Schloss Birlinghoven - Siegburg

(Received in Germany 12 January 1968)

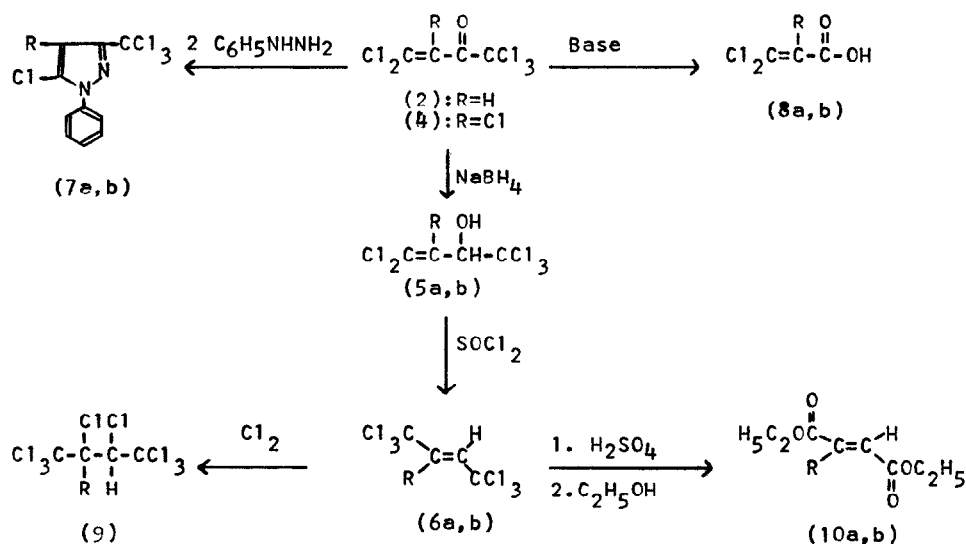
Die thermische Addition von Keten an Hexachloraceton bei 190° liefert β,β -bis(trichlormethyl)- β -propiolacton (1) in 85% Ausbeute. (Schmp. 52°, Kp. 103-105° (0,03 mm)). Beim Erhitzen oberhalb seines Schmelzpunktes in Gegenwart katalytischer Mengen FeCl₃ (≈ 0,1%) zerfällt (1) in Kohlenmonoxid, Chlorwasserstoff und das bisher unbekannte 1,1,4,4,4-Pentachlor-1-buten-3-on (2). (Ausb. 95-98%, Kp. 95-96° (13 mm), n_D²⁰ 1,5423, d₄²⁰ 1,6493). Die Addition von Chlor an (2) verläuft im UV-Licht bei 0° glatt und liefert 1,1,1,3,4,4,4-Heptachlor-2-butanon (3). (Ausb. 98%, Kp. 110° (9 mm), Schmp. ca. 16°, n_D²⁰ 1,5271, d₄²⁰ 1,7561).

Tertiäre Basen spalten aus (3) leicht Chlorwasserstoff ab unter Bildung von 1,1,2,4,4,4-Hexachlor-1-buten-3-on (4) ("Perchlor-methyl-vinylketon"). (Ausb. 96,5%, Kp. 34° (0,01 mm), n_D²⁰ 1,5300, d₄²⁰ 1,6979).



Die Reduktion der Ketone (2) und (4) zu den entsprechenden Carbinolen (5a) und (5b) verläuft mit Natriumborhydrid bei Raumtemperatur in Äthanol-Wasser (1:2) vollkommen glatt. (5a): Ausb. 61,5%, Schmp. 80-81°, (5b): Ausb. 71,6%, Kp. 105° (9 mm), n_D^{20} 1,5486, d^{20} 1,7326. Die Thionylchloridbehandlung von (5a) und (5b) ist mit einer Allylumlagerung verknüpft und führt zur Bildung von 1,1,1,4,4,4-Hexachlor-2-buten(trans) (6a) bzw. 1,1,1,2,4,4,4-Heptachlor-2-buten(trans) (6b). (6a): Ausb. 95%, Schmp. 81°. (6b): Ausb. 90,2%, Kp. 105° (0,8 mm), n_D^{20} 1,5568, d^{20} 1,7812.

Einige weitere Umsetzungen gehen aus dem folgenden Schema hervor.



in (a): R=H; in (b): R=Cl

(7a) = 1-Phenyl-3-(trichlormethyl)-5-chlor-pyrazol: Ausb. 51%, Kp. 112° (0,005 mm), n_D^{20} 1,5995. (7b) = 1-Phenyl-3-(trichlormethyl)-4,5-dichlor-pyrazol: Ausb. 38%, Kp. 144° (0,02 mm), n_D^{20} 1,6068. (8a) = β,β -Dichloracrylsäure: Ausb. 73%, Schmp. 75-76° (Lit.⁽³⁾ 76-77°). (8b) = Trichloracrylsäure: Ausb. 82%, Schmp. 74° (Lit.⁽⁴⁾ 74-75°). (9) = 1,1,1,2,3,4,4,4-Octachlorbutan: Ausb. 92,1%, Kp. 136° (10 mm), n_D^{20} 1,5498, d^{20} 1,8016. (10a) = Fumarsäurediäthylester: Ausb. 62%. (10b) = Chlorfumarsäure-

diäthylester:Ausb.48%. (10a) und (10b) wurden durch analytischen und gaschromatischen Vergleich mit authentischen Proben und aufgrund ihrer IR- und NMR-Spektren identifiziert.

References

1. Neue Anschrift:Farbenfabriken Bayer,Werk Dormagen.
2. Neue Anschrift:Shell Development Co.,Modesto,Calif.,P.O.Box 3011.
3. F.Straus,L.Kollek und W.Heyn, Chem.Ber.63,1877 (1930).
4. Th.Zincke und A.Rohde Ann.299,367 (1893).