

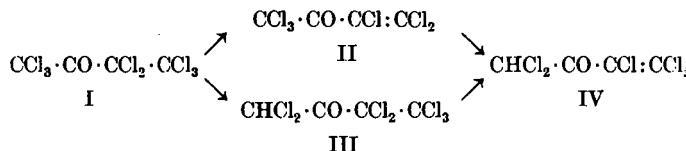
134. Alfred Roedig und Hans Joachim Becker: Notiz über die Reduktion von Perchlor-butanon zu 1-H-Pentachlor-buten-(3)-on-(2)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg]

(Eingegangen am 5. Dezember 1955)

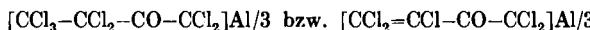
Die Reaktion von Perchlor-butanon mit Aluminiumspänen in absol. Äther führt sehr glatt zu 1-H-Pentachlor-buten-(3)-on-(2). Die intermediäre Bildung einer aluminiumorganischen Verbindung wird für wahrscheinlich gehalten.

Im Rahmen einer Untersuchung, über die an anderer Stelle berichtet wurde¹⁾, benötigten wir das Perchlor-butenon (II), zu dessen Gewinnung uns die Dechlorierung des bekannten Perchlor-butanons (I) mit Aluminiumspänen in Äther der gegebene Weg zu sein schien. An Stelle des erwarteten Ketons II entstand aber überraschenderweise stets das 1-H-Pentachlor-buten-(3)-on-(2) (IV) in sehr guter Ausbeute.



Das Keton IV ist mit Aluminiumspänen nicht weiter dechlorierbar. An seiner Konstitution ist kein Zweifel möglich. Das Präparat stimmt in allen Eigenschaften mit dem früher aus Diazomethyl-trichlorvinyl-keton und Chlor hergestellten Produkt^{1a)} überein. Außerdem konnte seine Struktur durch Chlorierung zu dem bekannten 1-H-Heptachlorbutanon-(2)²⁾, durch Umsetzung mit Phosphorpentachlorid zu 1-H-Heptachlor-buten-(3)³⁾, sowie durch die Spaltung mit Ammoniak, welche Dichloressigsäure und Trichloräthylen ergab, einwandfrei bewiesen werden.

Den reduktiven Ersatz eines Chloratoms im Perchlor-butanon (I) wird man sich, zumal absolut wasserfrei gearbeitet wurde, kaum anders als durch die intermediäre Bildung einer aluminiumorganischen Verbindung



erklären können. Das gleiche Ergebnis wird, wenn auch präparativ weniger befriedigend, mit Magnesiumspänen in Äther erzielt. Unter der Wirkung von Phenylhydrazin wird I zum mindesten teilweise in das 1-H-Heptachlorbutanon-(2) (III) übergeführt. III ist auch faßbar, wenn I mit einem Unterschub an Aluminium dechloriert wird.

Ancheinend verlaufen die Umsetzungen I → II → IV und I → III → IV nebeneinander. Mit Sicherheit läßt sich nur sagen, daß die vorherige Ausbildung der Doppelbindung keine notwendige Vorbedingung für den Cl-H-Austausch ist. Abgesehen davon ist aber die Natur der Reste R in den Carbo-

¹⁾ A. Roedig u. H. J. Becker, Liebigs Ann. Chem. 597, 214 [1956].

^{1a)} A. Roedig u. R. Maier, Chem. Ber. 86, 1468 [1953].

²⁾ A. Roedig u. H. Lunk, Chem. Ber. 87, 975 [1954].

³⁾ Siehe Dipl.-Arbeit R. Kloss, Würzburg 1955.

nylverbindungen $\text{CCl}_3\text{-CO-R}$ von großem Einfluß. Z. B. werden ω,ω,ω -Trichlor-acetophenon, 1.1.1.3-Tetrachlor-aceton, 1.4.4.4-Tetrachlor-but-en-(1)-on-(3) und Trichlor-essigsäure-äthylester von Aluminiumspänen in Äther überhaupt nicht angegriffen.

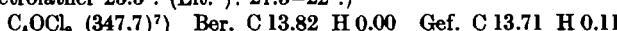
Eine unseren Befunden vollkommen entsprechende Reduktion ist bei der Einwirkung von Grignard-Reagenzien auf p,ω,ω,ω -Tetrachlor-acetophenon festgestellt worden⁴⁾. Sehr ähnlich ist auch die von R. Mayer und W. Treibs⁵⁾ am α -Brom-adipinsäure-diäthylester gemachte Beobachtung. Diesen Autoren ist der Nachweis einer metallorganischen Zwischenverbindung gelungen, was uns wegen der großen Reaktionsträgheit derselben bisher nicht geglückt ist.

Beschreibung der Versuche

Perchlor-butanon (I) aus Methyläthylketon⁶⁾: Zur Befreiung von Wasser wird das Methyläthylketon mehrere Tage unter gelegentlichem Schütteln über gepulvertem Calciumchlorid aufbewahrt und anschließend destilliert, wobei das erste Drittel, das noch Wasser enthält, verworfen wird.

In einem geschlossenen, zylindrischen Blechgefäß, das als Luftbad dient, werden zwei Langhalskolben von je 150 ccm Inhalt so angebracht, daß ihre Hälse durch zwei seitliche Öffnungen schräg nach oben herausragen. Als dann führt man durch den Deckel eine 500-Watt-Lampe als Licht- und Heizquelle so ein, daß je nach dem Abstand zwischen Lampe und Kolben bestimmte Temperaturen eingehalten werden können. An die Kolben schließt sich außerhalb des Blechgefäßes ein Chloreinleitungsrohr, ein Rückflußkühler sowie ein Gasableitungsrohr an.

Nachdem die Kolben mit je 80 ccm (65.5 g) Methyläthylketon beschickt sind, wird die Chlorierung, anfangs bei offenem Deckel, in Gang gesetzt. Nach der ersten heftigen Reaktionsphase, die sich durch lebhaften Rückfluß bemerkbar macht, wird das Luftbad langsam auf 160° angeheizt. Die Chloraufnahme erfolgt anfangs sehr rasch, nimmt aber mit fortschreitender Reaktion ständig ab. Nach 180 Stdn. entweicht kaum noch Chlorwasserstoff. Nach etwa 200 Stdn. ist die Reaktion beendet, worauf Hexachloräthan in den Rückflußkühler zu sublimieren beginnt. Nach Ausblasen des Chlors mit Stickstoff wird i. Vak. destilliert. Ausb. 457 g (72% d. Th.) vom Sdp.₁₃ 143°; n_D^2 1.5406. Schmp. aus Petroläther 25.5°. (Lit.⁶⁾: 21.5–22°.)



Aus dem braunen Destillationsrückstand, der beim Aufbewahren kristallisiert, lassen sich nach Reinigung aus Benzin 23.5 g Perchlor-octan-dion-(3.6) vom Schmp. 111° gewinnen (Lit.⁶⁾: 112–113°).

Reduktion von Perchlor-butanon (I)

a) mit Aluminiumspänen: In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Rührer werden 70 g I in 350 ccm absol. Äther mit 22 g Aluminiumspänen und 0.5 g Aluminiumchlorid unter Röhren zum Sieden erhitzt. Nach 15–20 Min. setzt die Reaktion unter Aufsieden ein. Sie steigert sich manchmal so, daß das Heizbad entfernt werden muß. Nach dem Abklingen der heftigen Reaktion wird weitere 12 Stdn. unter Röhren zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten dekantiert man vom überschüss. Aluminium und gießt auf eine Mischung von Eis und verd. Schwefelsäure. Die Ätherlösung wird mit Natriumhydrogencarbonat und Wasser bis zu neutraler Reaktion gewaschen

⁴⁾ J. M. Pepper u. M. Kulka, J. Amer. chem. Soc. 72, 1417 [1950].

⁵⁾ Chem. Ber. 87, 349 [1954].

⁶⁾ Verbesserung der Methode von M. Geiger, E. Usteri u. Ch. Gränacher, Helv. chim. Acta 44, 1335 [1951], die vom 3-Chlor-butanon-(2) ausgeht.

⁷⁾ Die Reinheit des Präparates wurde durch Elementaranalyse kontrolliert, um die Möglichkeit einer nicht ganz vollständigen Chlorierung auszuschließen.

und mit Calciumchlorid getrocknet. Der nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende Rückstand liefert bei der Destillation nach wenigen Tropfen Vorlauf 41.3 g 1-H-Penta-chlor-but-en-(3)-on-(2) (IV) als schwach gelbliches Öl vom Sdp.₁₃ 99–100° (85% d. Th.): n_{D}^{20} 1.5442 (Lit.¹): Sdp.₁₂ 97–98°, n_{D}^{20} 1.5424).

C_4HOCl_5 (242.3) Ber. C 19.82 H 0.42 Cl 73.16 Gef. C 19.99 H 0.50 Cl 72.89

In einem weiteren Versuch wurden 52 g I mit 2.7 g Aluminiumspänen 12 Stdn. wie zuvor behandelt und das anfallende Öl über eine Vigreux-Kolonne i. Vak. fraktioniert. Aus den unscharf von 127–137°/13 Torr siedenden Mittelfraktionen, die beim Kühlen in Eis-Kochsalzmischung teilweise erstarrten, konnten 3.7 g 1-H-Heptachlor-butanon-(2) (III) in Form farbloser, bei 37–38° schmelzender Kristalle isoliert werden.

b) mit Magnesiumspänen: 13 g I werden mit 4 g Magnesiumspänen und etwas Quecksilber(II)-chlorid in 100 ccm absol. Äther 10 Stdn. unter Rühren am Rückfußkühler erhitzt. Im Gegensatz zu dem Versuch mit Aluminium ist die Lösung schon nach kurzer Zeit dunkel und trübe. Die übliche Aufarbeitung ergibt neben viel harzigem Rückstand 4.4 g IV vom Sdp.₁₃ 99–100° (49% d. Th.).

Chlorierung von 1-H-Pentachlor-but-en-(3)-on-(2) (IV): 7 g IV werden mit 15 ccm flüssigem Chlor 3 Tage im Bombenrohr im Freien stehengelassen. Nach dem Abblasen des restlichen Chlors liefert die Destillation 8 g 1-H-Heptachlor-butanon-(2) (III) vom Sdp.₁₃ 123–125°. Nach Umkristallisieren aus Petroläther schmilzt das Produkt bei 38.5° (88% d. Th.).

C_4HOCl_5 (313.3) Ber. C 15.34 H 0.32 Cl 79.23 Gef. C 15.62 H 0.42 Cl 79.03

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Perchlor-butanon (I): 34.4 g (0.1 Mol) I wurden in 150 ccm Äther unter Röhren mit 21.6 g (0.2 Mol) Phenylhydrazin vermischt. Die dunkel gewordene Lösung erwärmt sich unter sofortiger Ausscheidung von Phenylhydrazin-hydrochlorid stark, so daß der Äther zum Sieden kam und gekühlt werden mußte. Nachdem das Gemisch über Nacht gestanden hatte, wurde vom Hydrochlorid abfiltriert und die Ätherlösung nach dem Waschen mit verd. Schwefelsäure, Natriumhydrogencarbonat und Wasser destilliert. Neben 3.1 g Ausgangsmaterial wurden 15.5 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp._{2,5} 100–107° erhalten, die beim Abkühlen fest wurde. Durch Umkristallisieren aus Petroläther konnten daraus 6.0 g 1-H-Heptachlor-butanon-(2) (III) vom Schmp. 38.5° isoliert werden.

Abbau von 1-H-Pentachlor-but-en-(3)-on-(2) (IV): 12 g IV wurden mit 20 ccm 10-proz. Ammoniak 30 Min. bei Zimmertemperatur geschüttelt und 20 Min. stehengelassen. Das abgeschiedene Trichlor-äthylen wurde mit Natriumsulfat getrocknet. Sdp. 87°, n_{D}^{20} 1.4791 (Lit.²): n_{D}^{20} 1.4791.

Die ammoniakalische Lösung wurde mit Äther gewaschen, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdampfen der mit Calciumchlorid getrockneten äther. Lösung blieb Dichlor-essigsäure zurück. Sdp.₁₃ 85–87°, n_{D}^{20} 1.4644 (Lit.³): n_{D}^{20} 1.4658).

¹) V. H. Veley u. A. D. Waller, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B 82, 219 [1910].

²) A. Hantzsch u. F. Dürigen, Z. physik. Chem. 186, 15 [1928].