

ALFRED ROEDIG und SIEGFRIED SCHÖDEL

Kondensationen von Trichloracrolein mit aktiven Methylenverbindungen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

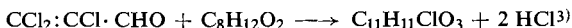
(Eingegangen am 7. November 1957)

Trichloracrolein reagiert mit aktiven Methylenverbindungen in Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder BF_3 -Ätherat je nach der Natur der Methylenkomponente normal unter Wasserabspaltung oder „anomal“ unter Abspaltung von 2 Moll. Chlorwasserstoff aus 1 Mol. Trichloracrolein und 1 Mol. der Methylenverbindung. Anomale Reaktionen wurden bei sehr reaktionsfähigen cyclischen Methylenverbindungen, teilweise schon in Abwesenheit von Katalysatoren, beobachtet. α -Tetralon liefert mit konz. Schwefelsäure ein normales und mit BF_3 -Ätherat ein anomales Kondensationsprodukt.

Bis vor kurzem war über hochchlorierte Aldehyde, abgesehen vom Chloral, kaum etwas bekannt. Inzwischen wurde bei einigen ungesättigten Polychloraldehyden festgestellt, daß diese Verbindungen ein gegenüber den chlorfreien Analogen gesteigertes, offenbar stark differenziertes Reaktionsvermögen besitzen, dessen Ursache zweifellos in der Beweglichkeit einzelner Chloratome zu suchen ist¹⁾.

Trichloracrolein (TA), der einfachste Vertreter der α,β -ungesättigten „perchlorierten“ Aldehyde, liefert mit Hydroxylamin, Semicarbazid, Hydrazin usw. normale Derivate. Mit Anilin werden jedoch die beiden β -Chloratome unter Erhalt der Aldehydfunktion ausgetauscht²⁾.

Den besonderen Anlaß zur Prüfung aktiver Methylenverbindungen gab der völlig anomale Verlauf der Reaktion mit Dimedon, die formal lediglich in einer Abspaltung von 2 Moll. Chlorwasserstoff besteht:



Wir verweisen bezüglich der Aufklärung dieser Umsetzung auf die nachstehende Veröffentlichung⁴⁾ und beschränken uns hier auf eine Wiedergabe der rein präparativen Befunde.

Zunächst beschäftigten wir uns mit der Frage, ob der am Dimedon gemachten Beobachtung allgemeinere Bedeutung zukäme und ob sich gegebenenfalls neben anomalen auch unter Wasserabspaltung vor sich gehende Kondensationen herbeiführen ließen. Beides trifft in hohem Maße zu, wobei die Konstitution und Reaktivität der Methylenkomponente, mitunter auch der Katalysator, von ausschlaggebender Bedeutung sind.

Wie der Vergleich mit den bekannten Reaktionen des Chlorals lehrt, ist die Reaktivität der Carbonylgruppe im TA, der geringeren elektronenziehenden Wirkung

1) A. ROEDIG, G. MÄRKL und S. SCHÖDEL, *Angew. Chem.* **69**, 240 [1957].

2) A. ROEDIG und H. J. BECKER, *Liebigs Ann. Chem.* **597**, 217 [1956].

3) A. ROEDIG und E. DEGENER, *Chem. Ber.* **86**, 1469 [1953].

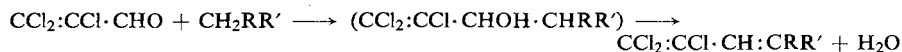
4) A. ROEDIG und S. SCHÖDEL, *Chem. Ber.* **91**, 330 [1958], nachstehend.

der Trichlorvinylgruppe zufolge, deutlich vermindert. Von diesem gesättigten Perchloraldehyd unterscheidet sich TA charakteristisch durch sein Unvermögen, Wasser, Ammoniak oder Alkohole anzulagern. Nur die reaktionsfähigeren Mercaptane addieren sich leicht unter Bildung von Halbmercaptalen⁵⁾.

Dementsprechend bedürfen die Kondensationen mit aktiven Methylenverbindungen, die am Chloral teilweise freiwillig eintreten, meistens der Mitwirkung von Katalysatoren. Eine Ausnahme machen nur sehr reaktionsfähige cyclische Methylenverbindungen wie z.B. Dihydroresorcine oder Pyrazolone.

TA ist äußerst alkali- und aminempfindlich^{2,3)}. Selbst Piperidinacetat, das beim Chloral ohne weiteres anwendbar ist⁶⁾, scheidet als Kondensationsmittel aus. Dagegen lassen sich zahlreiche Ketone und einige offenkettige 1.3-Dicarbonylverbindungen in Gegenwart von konz. Schwefelsäure glatt bei Raumtemperatur mit TA kondensieren⁷⁾. Für feste Stoffe ist Bortrifluorid-ätherat in Dioxanlösung vorzüglich geeignet. Gelegentlich wurde auch mit wasserfreiem Aluminiumchlorid gearbeitet⁸⁾.

Tab. 1 zeigt die nach dem Schema

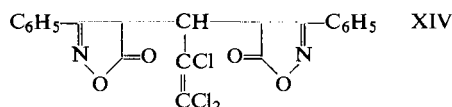


gebildeten Produkte.

In der Regel verläuft die normale Reaktion beim TA unter Wasserabspaltung. Mit Desoxybenzoin und Oxalessigester bleibt sie auf der Additionsstufe stehen.

Eine Anlagerung von Desoxybenzoin an die Äthylendoppelbindung, wie sie beim Acrolein vorkommt⁹⁾, ist wegen der stark verringerten Additionsfähigkeit der Trichlorvinylgruppe wenig wahrscheinlich. Die Verwendung von Bortrifluorid-ätherat verbietet sich hier, da Desoxybenzoin in dessen Anwesenheit eine Eigenkondensation erleidet¹⁰⁾. Im Falle des Oxalessigesters ist die Reaktion mit Verseifung einer der beiden Estergruppen verbunden⁵⁾.

3-Phenyl-isoxazolon-(5) reagiert mit TA bereits ohne Kondensationsmittel im Mol.-Verhältnis 2:1 zu XIV.



Die Polyenketone (Tab. 1) sind zum großen Teil gelb und zeigen mit konz. Schwefelsäure die erwarteten, typischen Halochromiefarben. Mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff sind, wie am Beispiel von I, IV und IX gezeigt wurde, nur die $-\text{CH}=\text{CH}-$

⁵⁾ S. Diplomarb. N. FUGMANN, Univ. Würzburg 1954.

⁶⁾ H. SCHLENK, Chem. Ber. **85**, 901 [1952].

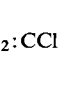

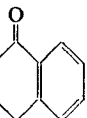
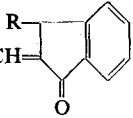

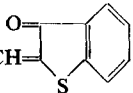
⁷⁾ In der Wärme wird TA durch konz. Schwefelsäure rasch zersetzt. Die Auswahl an gegenüber konz. Schwefelsäure genügend beständigen 1.3-Dicarbonylverbindungen ist begrenzt. Z. B. gelang es nicht, Benzoylessigsäure-äthylester oder Benzoylacetaldehyd mit TA zu kondensieren.

⁸⁾ Bei offenkettigen 1.3-Dicarbonylverbindungen scheiden Ansolvosäuren als Kondensationsmittel aus, weil sie mit diesen zum Teil stabile, schwerlösliche Komplexe bilden. Vgl. G. T. MORGAN und R. B. TUNSTALL, J. chem. Soc. [London] **125**, 1963 [1924]; H. MEERWEIN und D. VOSSEN, J. prakt. Chem. [2] **141**, 166 [1934].

⁹⁾ H. MEERWEIN, J. prakt. Chem. [2] **97**, 236 [1918].

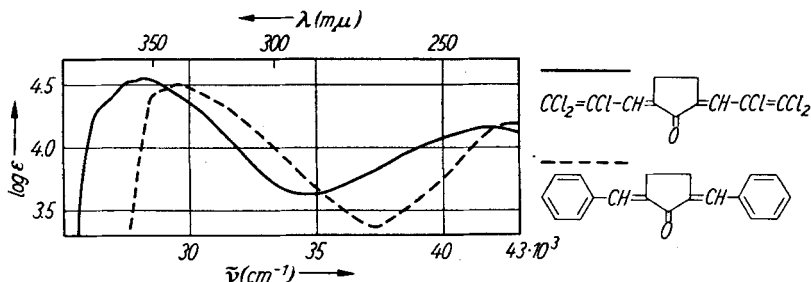
¹⁰⁾ H. MEERWEIN und D. VOSSEN, J. prakt. Chem. [2] **141**, 151 [1934].

Tab. 1. Normale Kondensationsprodukte von Trichloracrolein mit aktiven Methylenverbindungen

Methylen- verbindung	Kondensations- mittel	Kondensationsprodukt	
Aceton	H ₂ SO ₄	CCl ₂ :CCl·CH:CH·CO·CH:CH·CCl:CCl ₂	I
Cyclopentanon	H ₂ SO ₄	CCl ₂ :CCl·CH=  ·CH·CCl:CCl ₂	II
Cyclohexanon	H ₂ SO ₄	CCl ₂ :CCl·CH=  ·CH·CCl:CCl ₂	III
Acetophenon	H ₂ SO ₄	CCl ₂ :CCl·CH:CH·CO·C ₆ H ₅	IV
Dibenzylketon	H ₂ SO ₄	CCl ₂ :CCl·CH:C·CO·CH ₂ ·C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	V
Desoxybenzoin	H ₂ SO ₄	CCl ₂ :CCl·CHOH·CH·CO·C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	VI
α-Tetralon	H ₂ SO ₄	CCl ₂ :CCl·CH= 	VII
Indanon-(1) 3-Methyl-indanon-(1)	H ₂ SO ₄ BF ₃ - Ätherat	CCl ₂ :CCl·CH=  a) R = H b) R = CH ₃	VIII
2-Acetyl-thiophen	H ₂ SO ₄	CCl ₂ :CCl·CH:CH·CO- 	IX
Thioindoxyl	BF ₃ -Ätherat	CCl ₂ :CCl·CH= 	X
Acetylaceton	H ₂ SO ₄	CCl ₂ :CCl·CH:C(CO·CH ₃) ₂	XI
Acetessigester	H ₂ SO ₄	CCl ₂ :CCl·CH=C CO·CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	XII
Malodinitril	AlCl ₃	CCl ₂ :CCl·CH:C(CN) ₂	XIII

Bindungen nachweisbar. Die ungesättigten perchlorierten Gruppen wurden von Brom nicht angegriffen.

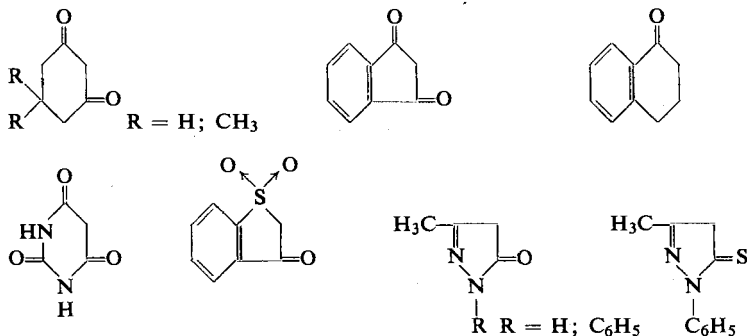
Das UV-Absorptionsspektrum von 2.5-Bis-[2.3.3-trichlor-allyliden]-cyclopentanon-(1) (II) ähnelt im Gesamthabitus und in der Lage der Maxima weitgehend dem des 2.5-Dibenzal-cyclopentanons (Abbild.), in Parallele zu der Ähnlichkeit der Spektren der α,α,β -Trichlor- ω -phenyl-polyene mit denen der entsprechenden ω,ω -Diphenyl-polyene¹¹⁾.



UV-Spektrum von 2.5-Bis-[2.3.3-trichlor-allyliden]-cyclopentanon-(1) (—) und 2.5-Dibenzal-cyclopentanon (---) (in $4,5 \cdot 10^{-5}$ molarer Cyclohexanlösung)

Mehr Interesse beanspruchen die anomalen Reaktionen des Trichloracroleins, die gewöhnlich rein formal in der Abspaltung von 2 Moll. HCl aus einem Mol. TA und einem Mol. der Methylenkomponente bestehen. Tab. 2 bringt eine Übersicht der in dieser Weise reagierenden Methylenverbindungen. Daneben sind noch andere Varianten möglich. So setzt sich Anthron mit TA unter Abgabe von 2 Moll. HCl im Mol.-Verhältnis 2:1 um¹²⁾. Benzoylacetone kondensiert sich mit 2 Moll. TA, wobei gleichzeitig 2 Moll. HCl und 1 Mol. H₂O austreten.

Tab. 2. Anomal reagierende Methylenverbindungen



Die in Tab. 2 genannten Verbindungen gehen die anomale Kondensation teilweise schon in Abwesenheit von Katalysatoren mit großer Leichtigkeit ein. Beispielsweise

¹¹⁾ A. ROEDIG und E. KLAPPERT, Liebigs Ann. Chem. **605**, 126 [1957].

¹²⁾ Ein Benzanthronderivat, wie es aus Anthron und Acrolein entsteht⁹⁾, hat sich nicht gebildet. Die Alkalilöslichkeit des Kondensationsproduktes C₃₁H₁₉ClO₃ deutet zusammen mit der dabei auftretenden Violett-färbung auf eine transannulare Wanderung eines H-Atoms hin, wie sie vom Substanzpaar Anthron-Anthranol bekannt ist.

kondensieren sich die Pyrazolone mit TA anomal praktisch unter den gleichen Bedingungen, die beim Benzaldehyd in normaler Reaktion zu den bekannten roten Pyrazolonfarbstoffen führen¹³⁾. Durchweg sind nur sehr reaktive *cyclische* Methylenelementen brauchbar. Der Einbau der Methylengruppe in einen Ring ist ganz offensichtlich eine für den Eintritt der anomalen Reaktion günstige Vorbedingung, wenn er auch keineswegs immer eine solche zu erzwingen vermag. Die von uns untersuchten offenkettigen Methylenelementen reagieren, abgesehen von dem Sonderfall des Benzoylacétons, sämtlich unter Wasserabspaltung. Dennoch lassen sich aus dem Kondensationsvermögen der Methylenelementen in der einen oder anderen Richtung irgendwelche allgemeineren Zusammenhänge mit bekannten Aktivitätsreihen von Methylenelementen^{14, 15)} nicht herauslesen. Obwohl z. B. bei dem Übergang vom Thioindoxyl zum 3-Hydroxy-thionaphthen-sulfon-(1) kaum eine zusätzliche Aktivierung der CH₂-Gruppe zu erwarten ist¹⁶⁾, bewirkt diese doch eine Änderung des Reaktionstypus.

Besonders bemerkenswert ist das Verhalten des α -Tetralons, das mit Schwefelsäure ein normales und mit Bortrifluorid-ätherat ein anomales Kondensationsprodukt liefert. Daß sehr feine konstitutionelle Unterschiede eine Rolle spielen, geht aus dem Vergleich des α -Tetralons mit den ähnlich gebauten Indanonen hervor, die, gleichgültig ob Schwefelsäure oder Bortrifluorid-ätherat zugegen ist, immer nur unter Wasserabspaltung reagieren.

Gegenüber carbonylfreien CH-aciden Verbindungen besitzt TA anscheinend überhaupt keine genügende Reaktivität. Mit Cyclopentadien und Fluoren konnte keine Kondensation herbeigeführt werden. Chinaldin, das sich mit Chloral ohne Schwierigkeit kondensieren läßt¹⁷⁾, ist für eine Reaktion mit TA schon zu basisch.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE sprechen wir unseren ergebensten Dank für die Förderung unserer Arbeit aus. Ferner danken wir der DYNAMIT AG., Werk Rheinfelden, für die kostenlose Überlassung von Ausgangsmaterialien.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(unter experimenteller Mitarbeit von NORBERT FUGMANN *)

Trichloracrolein (TA): Die früher angegebene Vorschrift³⁾ wurde verbessert. 215 g (1 Mol) *l*-H-Pentachlor-propen-(2), n_D^{20} 1.5340¹⁸⁾, werden mit 200 ccm konz. Schwefelsäure unter kräftigem Rühren 15 Stdn. auf 28–30° erwärmt. Darauf gießt man die gesamte Flüssigkeit langsam auf Eis, trennt das Öl ab und schüttelt die wäßrige Phase portionsweise mit 1 l Äther aus. Man vereinigt das Öl mit dem Ätherauszug, wäscht einmal mit Wasser, trocknet über Calciumchlorid und verdampft das Lösungsmittel. Der Rückstand wird, anfangs unter

13) L. KNORR, Liebigs Ann. Chem. **238**, 179 [1887].

14) S. HÜNIG und O. BOES, Liebigs Ann. Chem. **579**, 28 [1953].

15) E. F. PRATT und E. WERBLE, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4638 [1950].

16) O. HINSBERG, J. prakt. Chem. [2] **85**, 337 [1912].

17) A. EINHORN, Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 3465 [1885]; **19**, 904 [1886]; A. A. ALBERTS und G. B. BACHMAN, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1285 [1935].

*) In den präparativen Vorschriften durch (F) gekennzeichnet.

18) Die Ausbeute an TA hängt stark von der Reinheit des Ausgangsmaterials ab.

Kühlung, 45 Min. mit gesättigter Hydrogensulfidlösung geschüttelt. Die Hydrogensulfidverbindung wird möglichst trocken gesaugt und mit viel Benzol und wenig Äther gewaschen. Aus der Benzollösung läßt sich ein Teil des *1-H-Pentachlor-propens* durch Destillation zurückgewinnen, wobei geringe Mengen α,β -Dichlor-acrylsäure zurückbleiben. Nach der üblichen Weiterverarbeitung der Hydrogensulfidverbindung gehen ca. 40 g *Trichloracrolein* beim Sdp.₁₂ 57–58° über; n_D^{20} 1.5405.

UV-Absorption (in Cyclohexan): $\lambda_{\max} = 264\text{m}\mu$; $\log \epsilon = 4.10$. IR-Spektrum: CO-Frequenz 5.9 μ ; weitere Banden von nahezu gleicher Intensität bei 6.42, 8.7, 10.8 und 12.4 μ .

1.1.2.8.9.9-Hexachlor-nonatetraen-(1.3.6.8)-on-(5) (I) (F): Zu einer kräftig gerührten und gut gekühlten Mischung von 4.8 g *TA* und 1.74 g *Aceton* werden innerhalb von 30 Min. 3 ccm konz. H₂SO₄ zugesetzt, wobei Dunkelrotfärbung auftritt. Nach 24stdg. Stehenlassen bei 20° verreibt man mit Eis und löst das Reaktionsprodukt in Äther. Die Ätherlösung wird mit NaHCO₃-Lösung ausgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Zum Eindampfrückstand gibt man 3 ccm Methanol und kristallisiert die entstehenden hellgelben Nadeln nochmals aus dem gleichen Lösungsmittel um. Ausb. 3.5 g *I* vom Schmp. 93.5°.

C₉H₄Cl₆O (340.9) Ber. C 31.71 H 1.27 Cl 62.41 Gef. C 31.75 H 1.22 Cl 62.37

1.1.2.8.9.9-Hexachlor-3.4.6.7-tetrabrom-nonadien-(1.8)-on-(5) (F): 0.5 g *I* werden in 2 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit überschüssigem *Brom* versetzt und 20 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels und des Broms hinterbleibt ein farbloses Öl, das beim Anreiben mit Methanol erstarrt. Ausb. 0.7 g farblose Nadeln vom Schmp. 151° (aus Äthanol).

C₉H₄Br₄Cl₆O (660.5) Ber. C 16.36 H 0.61 Br 48.40 Cl 32.21
Gef. C 16.74 H 0.84 Br 48.17 Cl 32.36

2.5-Bis-[2.3.3-trichlor-allyliden]-cyclopentanon-(1) (II): 6.4 g *TA* und 1.6 g *Cyclopentanon* werden unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise mit 0.75 ccm konz. H₂SO₄ versetzt, wobei sich das Gemisch nach kurzer Zeit rot färbt. Man läßt, ohne die Kühlung zu erneuern, stehen und saugt den entstandenen Kristallbrei nach 2 Tagen unter Nachwaschen mit Petroläther ab. Das Produkt ist schwerlöslich in Äther, Petroläther und Methanol. Aus einer CCl₄-Lösung scheiden sich auf Petrolätherzugabe zitronengelbe Kristalle ab. Ausb. 5.3 g *II* vom Schmp. 166° (aus Eisessig oder n-Butanol). Die Substanz färbt sich mit konz. H₂SO₄ rot.

C₁₁H₆Cl₆O (366.9) Ber. C 36.07 H 1.64 Cl 57.98 Gef. C 35.91 H 1.67 Cl 57.80

2.6-Bis-[2.3.3-trichlor-allyliden]-cyclohexanon-(1) (III) (F): 3.2 g *TA* und 1.9 g *Cyclohexanon* werden bei 20° mit 0.5 ccm konz. H₂SO₄ vermischt. Nach 40 Min. verreibt man das dunkelbraune, zähflüssige Reaktionsgemisch mit Eis und wäscht mehrfach mit Wasser. Beim Behandeln mit auf 30° erwärmtem Methanol nimmt die braune, harzige Masse eine hellgelbe Farbe an. Man löst in Petroläther, wäscht mit NaHCO₃-Lösung, trocknet und läßt nach dem Einengen in einer Kältemischung auskristallisieren. Ausb. 1.2 g hellgelbe Nadeln vom Schmp. 101°.

C₁₂H₈Cl₆O (380.9) Ber. C 37.83 H 2.12 Cl 55.85 Gef. C 37.57 H 2.03 Cl 56.01

1.1.2-Trichlor-5-phenyl-pentadien-(1.3)-on-(5) (IV) (F): 13.2 g *TA* und 10 g *Acetophenon* werden in einem mit Stopfen und Kapillare verschlossenen Kolben unterhalb 20° vorsichtig mit 20 ccm konz. H₂SO₄ zusammengebracht. Nach 8tägigem Aufbewahren bei Raumtemperatur gießt man die dickflüssige Lösung auf Eis und bringt das rote, durch Auswaschen von Schwefelsäure befreite Öl mit Methanol zur Kristallisation. Ausb. 9.3 g schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 69.5° (aus Methanol).

C₁₁H₇Cl₃O (261.5) Ber. C 50.51 H 2.68 Cl 40.67 Gef. C 50.59 H 2.66 Cl 40.72

1.1.2-Trichlor-3.4-dibrom-5-phenyl-penten-(1)-on-(5) (F): 2 g *IV* geben nach 10minütig. Erhitzen mit überschüssigem *Brom* in Tetrachlorkohlenstoff und Abdestillieren des Lösungsmittels 3 g farblose Kristalle vom Schmp. 122° (aus Äthanol).

$C_{11}H_7Br_2Cl_3O$ (421.4) Ber. Br 37.93 Cl 25.24 Gef. Br 38.13 Cl 24.90

1.1.2-Trichlor-4.6-diphenyl-hexadien-(1.3)-on-(5) (V): Aus 3.2 g *TA*, 2.1 g *Dibenzylketon* und 0.2 ccm konz. H_2SO_4 werden nach 8tägigem Stehenlassen im Dunkeln¹⁹⁾ und Aufarbeitung, wie bei I angegeben, 1.5 g farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 100.5° erhalten (nach Umkristallisation aus Ligroin oder Eisessig). Die Substanz färbt sich mit konz. H_2SO_4 gelb.

$C_{18}H_{13}Cl_3O$ (351.7) Ber. C 61.48 H 3.73 Cl 30.25 Gef. C 61.50 H 3.76 Cl 30.83

1.1.2-Trichlor-3-hydroxy-4.5-diphenyl-pentaen-(1)-on-(5) (VI): 1.6 g *TA* werden mit 1.9 g *Desoxybenzoin* vermischt, auf 80° erwärmt und unmittelbar darauf ohne weiteres Erhitzen unter kräftigem Schütteln vorsichtig mit 0.2 ccm konz. H_2SO_4 versetzt. Nach kurzer Zeit hat sich eine gelbe, zähflüssige Masse gebildet. Nach der üblichen Aufarbeitung setzt die Kristallisation auf Petrolätherzusatz ein. Ausb. 1.1 g farblose Kristalle vom Schmp. 154.5° (nach mehrmaliger Umkrist. aus Eisessig).

$C_{17}H_{13}Cl_3O_2$ (355.7) Ber. C 57.40 H 3.68 Cl 29.90 Gef. C 57.35 H 3.78 Cl 29.89

2-[2.3.3-Trichlor-allyliden]-indanon-(1) (VIIIa): Bei einer Badtemperatur von 40° läßt man 0.15 ccm konz. H_2SO_4 zu einer Lösung von 1.6 g *TA* und 1.3 g *Indanon-(1)* zutropfen. Das Reaktionsgemisch trübt sich alsbald unter Dunkelfärbung und erstarrt nach etwa 15 Min. Nach dem Verrühren mit Eiswasser wird dekantiert und der Rückstand in heißem Methanol aufgenommen. Aus der filtrierten Lösung scheiden sich beim Erkalten schwach gelbe Nadeln ab, die nach der Reinigung aus Ligroin oder Eisessig den Schmp. 165° zeigen. Die Substanz färbt sich mit konz. H_2SO_4 gelb.

$C_{12}H_7Cl_3O$ (273.6) Ber. C 52.69 H 2.57 Cl 38.88 Gef. C 52.75 H 2.55 Cl 38.72

2-[2.3.3-Trichlor-allyliden]-3-methyl-indanon-(1) (VIIIb): 1.6 g *TA*, 1.5 g *3-Methylindanon-(1)* und 1 ccm BF_3 -Ätherat²⁰⁾ erwärmt man 30 Min. auf 70°. Dann schüttelt man die Lösung mit natriumacetathaltigem Wasser, bis das dunkelrote Öl erstarrt ist. Der Kristallbrei ist aus Ligroin, Eisessig, Dioxan oder wenig Tetrahydrofuran umkristallisierbar. Man erhält 2.2 g gelbe, durchsichtige Nadeln vom Schmp. 115.5°, die sich in konz. H_2SO_4 mit tiefgelber Farbe lösen.

$C_{13}H_9Cl_3O$ (287.6) Ber. C 54.29 H 3.15 Cl 36.98 Gef. C 54.34 H 3.31 Cl 36.95

1.1.2-Trichlor-5-thienyl-(2)-pentadien-(1.3)-on-(5) (IX): 1.6 g *TA* und 1.2 g *2-Acetylthiophen* werden bei 0° mit 0.25 ccm konz. H_2SO_4 vermischt. Die Lösung färbt sich rot und wird später fest und nahezu schwarz. Nach einigen Tagen wird wie gewöhnlich aufgearbeitet und in Chloroform aufgenommen. Der schwarze Rückstand liefert aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle 2.1 g gelbe Nadeln vom Schmp. 120° (nochmals aus Methanol oder Eisessig). Mit konz. H_2SO_4 tritt Gelbfärbung auf.

$C_9H_5Cl_3OS$ (267.6) Ber. C 40.40 H 1.88 Cl 39.76 S 11.98

Gef. C 40.63 H 2.30 Cl 40.05 S 12.02

1.1.2-Trichlor-3.4-dibrom-5-thienyl-(2)-penten-(1)-on-(5): Die Lösung von 1 g *IX* in 20 ccm CCl_4 wird zunächst bei Raumtemperatur mit etwas weniger als der berechneten

¹⁹⁾ Dem Licht ausgesetztes Dibenzylketon zersetzt sich nach E. C. FORTEY, J. chem. Soc. [London] **75**, 871 [1899], allmählich.

²⁰⁾ G. F. HENNION, H. D. HINTON und J. A. NIEUWLAND, J. Amer. chem. Soc. **55**, 2858 [1933].

Menge *Brom* in CCl_4 versetzt. Nach der Entfärbung gibt man weiteres *Brom* zu und dampft das Lösungsmittel samt dem *Brom*überschuß alsbald ab. Der farblose Rückstand ergibt nach dem Umkristallisieren aus Äthanol oder Eisessig 1.5 g farblose Kristalle vom Schmp. 135° .

$\text{C}_9\text{H}_5\text{Br}_2\text{Cl}_3\text{OS}$ (427.4) Ber. Br 37.39 Cl 24.89 S 7.50 Gef. Br 37.54 Cl 24.97 S 7.50

2-[2.3.3-Trichlor-allyliden]-thioindoxyl (X): Eine auf 30° erwärmte Lösung von 1.6 g *TA* und 1.5 g *Thioindoxyl* in 2 ccm Dioxan wird vorsichtig mit 1 ccm BF_3 -Ätherat versetzt, wobei weitere Erwärmung und fast gleichzeitig Erstarrung eintritt. Der gelbe, körnige Niederschlag wird mit viel Wasser und etwas Methanol gewaschen und abgesaugt. Nach Umkrist. aus Eisessig, Dioxan, *n*-Butanol, Tetrahydrofuran oder Dimethylformamid fallen 2.5 g gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 183° an. Die Substanz löst sich in konz. H_2SO_4 mit blaugrüner Farbe.

$\text{C}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_3\text{OS}$ (291.6) Ber. C 45.31 H 1.73 Cl 36.49 S 10.99
Gef. C 45.46 H 2.04 Cl 36.76 S 11.01

1.1.2-Trichlor-4-acetyl-hexadien-(1.3)-on-(5) (XI) (F): 8 g *TA* und 4.4 g *Acetylaceton* werden bei 20° langsam mit 2 ccm konz. H_2SO_4 verrührt. Unter Tieftrotfärbung und schwacher *HCl*-Entwicklung ist die Kondensation in 35 Min. beendet. Nach Aufarbeitung wie bei I läßt man den Rückstand zur Vervollständigung der Kristallisation mit 3 ccm Methanol 6 Stdn. im Eis stehen. Ausb. 5.8 g farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 62.5° (aus Methanol).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2$ (241.5) Ber. C 39.78 H 2.92 Cl 44.05 Gef. C 40.21 H 2.95 Cl 43.53

1.1.2-Trichlor-4-carbäthoxy-hexadien-(1.3)-on-(5) (XII) (F): 3.2 g *TA* und 2.6 g *Acetessigester* geben, mit 1 ccm konz. H_2SO_4 bei 20° behandelt und nach 30 Min. in der üblichen Weise aufgearbeitet, beim Verreiben des Rohproduktes mit Äthanol 3.4 g gelbe Nadeln, die nach dem Umkristallisieren aus Äthanol farblos werden und dann den Schmp. 65° zeigen.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O}_3$ (271.5) Ber. C 39.81 H 3.34 Cl 39.17 Gef. C 39.85 H 3.60 Cl 38.89

1.1.2-Trichlor-4.4-dicyan-butadien-(1.3) (XIII) (F): In eine Mischung von 3.2 g *TA* und 1.3 g *Malodinitril* trägt man bei 130° innerhalb von 30 Min. 1 g wasserfreies AlCl_3 ein, das dabei in Lösung geht. Das Reaktionsgemisch wird dickflüssig und erstarrt beim Erkalten. Nach der üblichen Weiterbehandlung mit Eis und Äther kristallisiert das Produkt auf Methanolzusatz hin aus. Ausb. 2.1 g gelbe Blättchen, die nach mehrmaligem Umkristallisieren den Schmp. 97° besitzen.

$\text{C}_6\text{HCl}_3\text{N}_2$ (207.4) Ber. Cl 51.25 N 13.53 Gef. Cl 50.89 N 13.27

1.1.2-Trichlor-3.3-bis-[3-phenyl-isoxazon-(5)-yl-(4)]-propen-(1) (XIV): 1.6 g *TA* werden mit 1.6 g *3-Phenyl-isoxazon-(5)* in 10 ccm Methanol auf 80° erwärmt. Der Bodenkörper geht dabei in Lösung. Nach 15 Stdn. engt man i. Vak. ein und behandelt den roten, zähflüssigen Rückstand mit Benzol, bis er kristallin wird. Nach mehrmaliger Umkristallisation aus Eisessig erhält man ein schwach rosa gefärbtes Produkt, das nach vorheriger Sinterung bei 165° schmilzt. Ausb. 1.7 g.

$\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_4$ (463.7) Ber. C 54.39 H 2.82 Cl 22.94 N 6.04
Gef. C 54.46 H 2.96 Cl 23.05 N 6.08

Kondensation mit Dihydroresorcin: 2.2 g *Dihydroresorcin*²¹⁾ werden mit 3.2 g *TA* in 4 ccm Methanol vorsichtig erwärmt, bis Bläschenbildung auftritt. Man entfernt die Heizquelle und

²¹⁾ Dargestellt nach H. STETTER und W. DIERICHS, Chem. Ber. 85, 61 [1952]. Das Raney-Nickel wurde nach den Angaben von R. GREWE, E. NOLTE und R. H. ROTZOLL, Chem. Ber. 89, 600 [1956], vorbehandelt. Zur Ausfällung wurde in die alkalische Lösung bei 0° langsam Chlorwasserstoff eingeleitet.

läßt die Reaktion unter stürmischer HCl-Entwicklung freiwillig zu Ende gehen. Die farblosen, glitzernden Blättchen werden aus Methanol und wenig Eisessig umkristallisiert; Schmp. 99–100°. Ausb. 2.7 g.

$C_9H_7ClO_3$ (198.6) Ber. C 54.42 H 3.56 Cl 17.85

Gef. C 54.09 H 3.64 Cl 17.93 Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 195

Kondensation mit Indandion-(1.3): Eine Lösung von 1.6 g TA und 1.5 g Indandion-(1.3) in 5 ccm Dioxan wird mit 1 ccm BF_3 -Ätherat 2–3 Stdn. auf 60° erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird unter HCl-Entwicklung allmählich dunkel und dickflüssig. Nach beendeter Umsetzung gibt man verd. Natriumacetatlösung zu, entfernt nicht umgesetztes Indandion-(1.3) mit Natriumcarbonatlösung und wäscht den Niederschlag mehrmals mit Wasser. Zum Schluß spült man mit heißem Methanol nach und nimmt den heller gewordenen Rückstand in Tetrahydrofuran auf. Aus der filtrierten Lösung scheiden sich orangefarbene, in trockenem Zustand bronzearartig glänzende Kristalle ab. Sie sind in Äther und Petroläther schwer löslich und lassen sich aus Tetrahydrofuran oder Eisessig umkristallisieren. Ausb. 1 g; Schmp. 197°.

$C_{12}H_5ClO_2$ (232.6) Ber. C 61.96 H 2.17 Cl 15.24 Gef. C 62.19 H 2.50 Cl 14.88

Kondensation mit α -Tetralon: a) in Gegenwart von konz. H_2SO_4 : Eine Lösung von 1.6 g TA und 1.5 g α -Tetralon wird bei 0° so langsam mit 0.3 ccm konz. H_2SO_4 versetzt, wie die violette Farbe an der Eintropfstelle bei kräftigem Rühren sofort wieder verschwindet. Nach 8 tägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur haben sich zwei rotgefärbte Schichten gebildet, von denen die obere zuweilen kristallin erstarrt. Man arbeitet wie gewöhnlich mit Eis und Äther auf und bringt den Rückstand durch Kühlen und Anreiben zur Kristallisation. Das Produkt wird in heißem Methanol oder in auf 70° erwärmtem Eisessig gelöst, woraus sich bei langsamem Erkaltenlassen das 2-[2.3.3-Trichlor-allyliden]-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (VII) in wohl ausgebildeten, schwach gelben Prismen vom Schmp. 66–68° abscheidet. Ausb. 1 g. Die Substanz löst sich in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe.

$C_{13}H_9Cl_3O$ (287.6) Ber. C 54.31 H 3.15 Cl 36.98 Gef. C 54.29 H 3.13 Cl 37.13

b) in Gegenwart von BF_3 -Ätherat: 1.6 g TA, 1.5 g α -Tetralon und 1 ccm BF_3 -Ätherat werden 3 Stdn. auf 80° erwärmt. Die Lösung wird fast schwarz und undurchsichtig. Nach beendeter Reaktion gibt man Natriumacetatlösung zu und nimmt in Chloroform auf. Der nach dem Trocknen und Verdampfen anfallende Rückstand wird in möglichst wenig heißem Tetrahydrofuran gelöst. Man versetzt die erkaltete Lösung mit dem 3fachen Vol. Petroläther, dekantiert die gelbe Lösung sorgfältig vom Bodenkörper und bringt das in ihr enthaltene Produkt durch Anreiben zur Kristallisation. Die gelblich-grünen, ätherunlöslichen Nadeln schmelzen nach dem Umkristallisieren bei 145°. Ausb. 0.9 g. Ein analysenreines Präparat wird durch Sublimation bei 150° Badtemp./0.02 Torr erhalten.

$C_{13}H_9ClO_2$ (232.7) Ber. C 67.12 H 3.89 Cl 15.24 Gef. C 67.25 H 3.61 Cl 15.26

Kondensation mit 3-Hydroxy-thionaphthen-sulfon-(1): 1.2 g TA, 1.4 g 3-Hydroxy-thionaphthen-sulfon-(1) und 1 ccm BF_3 -Ätherat werden in 3 ccm Dioxan 9 Stdn. zu gelindem Sieden erhitzt. Der erhaltene braune Niederschlag wird mit natriumcarbonathaltigem Wasser gewaschen und aus Eisessig, Tetrahydrofuran oder Dioxan/Petroläther umkristallisiert. Ausb. 1.2 g gelbe Nadelchen vom Schmp. 253–255° (Dunkelfärbg.).

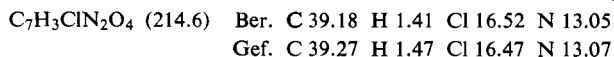
$C_{11}H_5ClO_4S$ (268.7) Ber. C 49.16 H 1.87 Cl 13.20 S 11.93

Gef. C 49.27 H 2.07 Cl 13.44 S 11.88

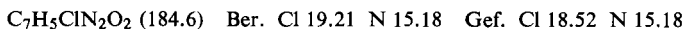
Kondensation mit Barbitursäure: 1.6 g TA und 1.3 g Barbitursäure werden innig vermischt 3–4 Stdn. auf 100° erhitzt, wobei ein kräftiger HCl-Strom entweicht. Dem ockerfarbenen Reaktionsprodukt entzieht man mit heißem Wasser die nicht umgesetzte Barbitursäure.

Der Rückstand wird mehrmals im Heiextraktor mit Dioxan umgelöst. Man erhält 2 g eines cremefarbenen Pulvers, das ab 320° langsam verkohlt. Dasselbe ist in allen üblichen organischen Lösungsmitteln schwer, in heißem Wasser etwas löslich.

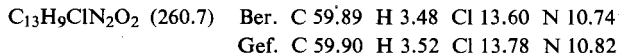
Pyridin ruft eine blauviolette Färbung hervor, die nach Rotbraun umschlägt.



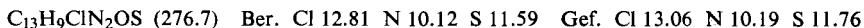
Kondensation mit 3-Methyl-pyrazolon-(5): 1.9 g 3-Methyl-pyrazolon-(5) werden in 3.2 g TA eingetragen und auf 70° erwärmt, wobei die HCl-Entwicklung unter Aufschäumen einsetzt. Man steigert die Temperatur auf 150° und treibt so den Chlorwasserstoff innerhalb von 2 Stdn. vollends aus. Das erhaltene graue Pulver wird mit verd. Natronlauge gewaschen und mehrmals aus Eisessig oder Dioxan gereinigt. Man erhält 1.3 g farblose Flocken vom Schmp. 275° (vorherige Verfärbg.).



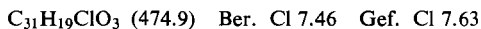
Kondensation mit 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5): Man vermischt 1.6 g TA mit 1.7 g 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5). Das Gemisch erwärmt sich, färbt sich rot und wird dickflüssig. Man steigert die Temperatur innerhalb von 30 Min. auf 140°, wobei der Chlorwasserstoff unter heftigem Aufschäumen entweicht, und belässt weitere 30 Min. bei dieser Temperatur. Die harzige Masse wird durch Anreiben mit Eisessig zur Kristallisation gebracht. Nach dem Umkristallisieren aus thanol erhält man 1.7 g farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 158°.



Kondensation mit 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-thion-(5): 1.6 g TA werden mit 1.7 g 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-thion-(5) durch langsames Erhitzen auf dem Wasserbad zur Reaktion gebracht. Sobald das Gemisch rot und zähflüssig geworden ist, unterbricht man und digeriert mit heißem Methanol. Der flockige, ockerfarbene Niederschlag wird vorsichtig (sonst Verharzung!) aus thanol umkristallisiert. Man erhält 1.1 g eines gelblichen Kristallpulvers vom Schmp. 125–126°.



Kondensationsprodukt mit Anthron: Durch vorsichtiges Erwärmen bringt man 3.8 g Anthron und 1.6 g TA unter Zusatz von einigen ccm Eisessig zur Reaktion. Sobald eine rote Lösung entstanden ist und die HCl-Abspaltung einsetzt, hält man die Umsetzung in einem auf 70° vorgewärmten Wasserbad noch etwa 30 Min. in Gang. Durch Aufkochen mit n-Butanol oder Benzol wird die zähflüssige Masse zur Kristallisation gebracht. Man erhält einen gelben Niederschlag, den man zwecks Entfernung von überschüssigem Anthron gründlich mit Benzol auskocht. Das Präparat wird noch zweimal mit Dioxan im Extraktor umgelöst. Ausb. 2.4 g orangegelbe Mikrokristalle, die zwischen 227 und 229° schmelzen und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind. Das Produkt löst sich in konz. H₂SO₄ mit gelber und in 2*n* NaOH mit violetter Farbe.



Kondensation mit Benzoylacetone: Einer Lösung von 1.6 g Benzoylacetone in 3.2 g TA lässt man unter Eiskühlung und kräftigem Schutteln 0.7 ccm konz. H₂SO₄ zutropfen. Nach mehrtägigem Aufbewahren bei Raumtemperatur gibt man Eiswasser zu und nimmt das harzige Reaktionsprodukt in Dichlormethan auf. Nach der üblichen Weiterbehandlung wird ein rotes Öl erhalten, welches sich durch Anreiben mit Methanol zur Kristallisation bringen lässt. Die Umkristallisation aus Eisessig ergibt 0.9 g eines gelben Kristallpulvers vom Schmp. 171°.

