

ALFRED ROEDIG und HELLMUT ZIEGLER

Untersuchungen über 1.2-Dihalogen-cyclopenten-(1)-dione-(3.5)

Kondensation mit Aldehyden, Kupplungs-, Halogenierungs- und Halogenaustauschreaktionen

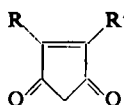
Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

(Eingegangen am 20. Dezember 1960)

Durch Halogensubstituenten an den doppelt gebundenen C-Atomen des Cyclopenten-(1)-dions-(3.5) wird die Aktivität der Doppelbindung vermindert, die der Methylengruppe jedoch erhöht. Dihalogen-cyclopentendione kondensieren mit Aldehyden bereits in Abwesenheit von Katalysatoren und kuppeln mit Diazoniumsalzen leichter und in stärker saurem pH-Bereich als die halogenfreie Muttersubstanz. Als β -halogenierte α,β -ungesättigte Ketone zeigen sie die Reaktionen vinyloger Säurechloride. Diese Eigenschaft bleibt auch in den Kondensations- und Kupplungsprodukten erhalten. Die Beweglichkeit der Halogenatome in den Dihalogen-cyclopentendionen läßt sich zur Darstellung von Cyclopentandion-(1.3) ausnutzen.

Während verschiedene Halogenderivate des Cyclopenten-(1)-dions-(3.5) bereits seit langem bekannt sind, ist die Synthese der halogenfreien Stammverbindung Ia erst vor wenigen Jahren geglückt¹⁾. Von den zahlreichen präparativen Möglichkeiten, die dieses ungesättigte Fünfringdiketon mit aktiver Methylengruppe bietet, wurden inzwischen die Verwendbarkeit zu Diensynthesen²⁾ sowie die Kondensationsfähigkeit mit Aldehyden und die Kupplung mit Diazoniumsalzen³⁾ näher untersucht.

Die Arbeiten der amerikanischen Autoren, unter diesen vor allem die letztgenannte, geben uns Veranlassung, über schon vor Jahren begonnene, ganz ähnliche Untersuchungen mit den 1.2-Dihalogen-cyclopenten-(1)-dionen-(3.5) Ib—d zu berichten, die wesentlich bequemer zugänglich sind als die Muttersubstanz selbst und diese in der Reaktivität in mancher Beziehung übertreffen.



- a: R = R' = H
 b: R = R' = Cl
 c: R = R' = Br
 d: R = R' = J
 e: R = Cl; R' = NHC₆H₅

Die Dichlorverbindung Ib wurde schon von TH. ZINCKE und A. ROHDE⁴⁾ aufgefunden. Zur Darstellung eignet sich die früher beschriebene von techn. Perchlor-cyclopentadien ausgehende Methode⁵⁾ vorzüglich. Auch das Dibromderivat ist bisher schwer erhältlich gewesen. Wir stellen es in guter Ausbeute durch Behandlung von

¹⁾ C. H. DEPUY und E. F. ZAWESKI, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3923 [1957].

²⁾ C. H. DEPUY und E. F. ZAWESKI, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4920 [1959].

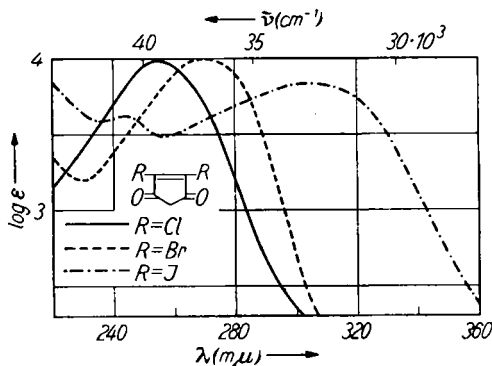
³⁾ C. H. DEPUY und P. R. WELLS, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2909 [1960].

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. **299**, 377 [1897].

⁵⁾ A. ROEDIG und L. HÖRNIG, Chem. Ber. **88**, 2003 [1955].

Ib mit Bromwasserstoff/Eisessig her. Dieses Verfahren der Umhalogenierung läßt sich aber nicht ohne weiteres auf die Darstellung der Dijodverbindung Id übertragen. Jodwasserstoff reagiert in Eisessiglösung mit Ib unter rascher Verharzung. In Benzollösung setzt sich Ib nicht quantitativ um, während ein anderer Teil der Substanz offenbar bis zum Cyclopentandion-(1.3) weiter reduziert wird. Wir fanden jedoch, daß sich der gewünschte Halogenaustausch Ib \rightarrow Id bzw. Ic \rightarrow Id mit Natriumjodid in Acetonlösung mühelos bewerkstelligen läßt.

Die 1.2-Dihalogen-cyclopentendione zeichnen sich durch eine große Säurestabilität und hohe Alkaliempfindlichkeit aus. Die Diketone Ib und Ic lösen sich in konz. Schwefelsäure und werden durch Wasser unverändert wieder abgeschieden. Id erfährt bei dieser Behandlung eine geringfügige Zersetzung. Heiße rauchende Salpetersäure bewirkt indessen einen raschen Abbau zu den entsprechenden Dihalogenmaleinsäuren. Auf diese Weise sind Dichlor- und Dibrommaleinsäure in 47- bzw. 38-proz. Ausbeute erhältlich.



Abbild. 1. UV-Absorptionsspektren von ——— 1.2-Dichlor- (Ib), ----- 1.2-Dibrom- (Ic) und 1.2-Dijod-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (Id) in $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ m Dioxanlösung

Von 2 n NaOH werden die Dihalogen-cyclopentendione unter sofortiger Rotfärbung gelöst. Die rote Farbe geht aber, in der Folge Id \rightarrow Ic \rightarrow Ib zunehmend rasch, in Braun bzw. Schmutziggelb über. Mit Natriumhydrogencarbonat bilden sich unter CO₂-Entwicklung bleibend rote Lösungen, die beim Ansäuern fast farblose Flocken abscheiden. Ähnliche Beobachtungen wurden mit Ammoniak, Piperidin und Pyridin gemacht.

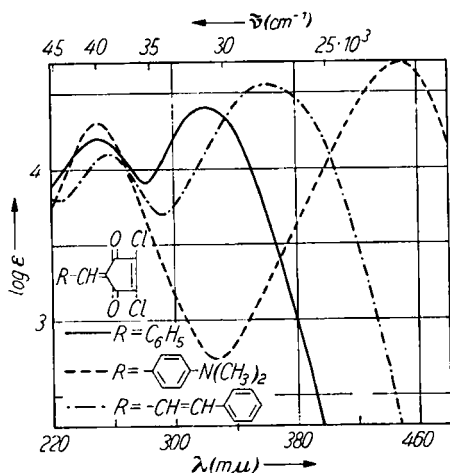
Das Verhalten der Dihalogen-cyclopentendione gegenüber Alkali stimmt im äußeren Erscheinungsbild weitgehend mit dem von Ia überein, das eine durch OH⁻-Ionen katalysierte Anionenkettenpolymerisation erleiden soll³⁾. In unserem Fall handelt es sich aber, wie Versuche mit dem schonender wirkenden Natriumhydrogencarbonat gezeigt haben, nicht um einen reinen Polymerisationsvorgang, sondern es findet (in welcher Phase und in welcher Form muß dahingestellt bleiben) gleichzeitig teilweise Halogenabspaltung statt. Bei Ib lassen sich nachher etwa 40% des ursprünglich vorhandenen Chlors in ionisierter Form nachweisen. Die uneinheitlichen, kompliziert zusammengesetzten Reaktionsprodukte haben wir nicht näher untersucht.

Wie beim Cyclopentendion Ia selbst, so fällt die Eisen(III)-chloridreaktion auch bei seinen Dihalogenderivaten Ib—d negativ aus. Diese liegen, wie die IR-Spektren

zeigen, in festem Zustand und in Tetrachlorkohlenstofflösung praktisch nur in der *Ketoform* vor⁶⁾.

Die UV-Spektren (Abbild. 1)⁷⁾ sind weitgehend lösungsmittel- und temperatur-unabhängig. Bei jedem der Dihalogencyclopentendione zeigen die Kurven in reinem Dioxan und in Dioxan/Methanol-Gemischen (1 : 9), sowie bei 20 und 50°, einen nahezu identischen Verlauf, so daß ein Gleichgewicht sicher auszuschließen ist.

Die Kondensationsfähigkeit mit Aldehyden wurde am Beispiel von Ib genauer untersucht. Von Ic und Id wurden nur einige Derivate hergestellt. Im allgemeinen verläuft die Kondensation im Molverhältnis Methylenverbindung : Aldehyd = 1 : 1 normal unter Austritt von 1 Mol. Wasser⁸⁾. Die Reaktion kann in allen Fällen leicht schon durch mehrstündiges Erhitzen in Äthanol herbeigeführt werden (Methode A). Zweckmäßiger arbeitet man jedoch meistens in Gegenwart von konz. Schwefelsäure



Abbild. 2. UV-Absorptionsspektren von
 — 4-Benzyliden- (II a),
 - - - 4-[4-Dimethylamino-
 benzyliden]- (II m) und
 - - - 4-Cinnamyliden-1,2-dichlor-cyclo-
 penten-(1)-dion-(3.5) (II p)
 in $4.5 \cdot 10^{-5}$ m Methanollösung

(Methode B), Bortrifluorid-Diäthyläther (Methode C) oder Piperidinacetat (Methode D) bei mäßigen Temperaturen. Ganz offensichtlich wird die Reaktionsfähigkeit durch Halogensubstitution an den doppelt gebundenen C-Atomen des Cyclopentendions gesteigert. Ia läßt sich in siedendem Äthanol nicht mit Aldehyden zur Reaktion brin-

⁶⁾ Bandenlagen: a) in *KBr* schwache OH-Bande bei 3448/cm (2.90 μ) (in der Form von der üblicherweise auftretenden Wasserbande verschieden) nur bei Ib; CO-Banden: Ib 1764, 1718/cm (5.67, 5.82 μ); Ic 1761, 1721, 1712/cm (5.68, 5.81, 5.84 μ); Id 1736, 1704/cm (5.76, 5.87 μ); b) in *gesätt. Tetrachlorkohlenstofflösung* bei 20° äußerst schwache Andeutung einer OH-Bande bei Ib und Ic; CO-Banden: Ib 1767, 1733/cm (5.66, 5.77 μ); Ic 1761, 1733/cm (5.68, 5.77 μ); Id 1724/cm (5.80 μ) (Messung wegen zu geringer Löslichkeit nicht einwandfrei).

⁷⁾ Im Vergleich zu der Muttersubstanz Ia, die ein starkes Absorptionsmaximum bei 222 $m\mu$ ($\log \epsilon$ 4.16) besitzt²⁾, absorbieren die Dihalogencyclopentendione erwartungsgemäß längerwellig. Die UV-Spektren von Ib (λ_{\max} 255 $m\mu$; $\log \epsilon$ 3.97) und Ic (λ_{\max} 271 $m\mu$; $\log \epsilon$ 4.00) stimmen im Habitus vollkommen überein. Id zeigt demgegenüber eine starke Verbreiterung der Absorption im Bereich des Hauptmaximums (λ_{\max} 305 $m\mu$; $\log \epsilon$ 3.83) und eine Differenzierung des Minimumgebietes zwischen 235 und 265 $m\mu$.

⁸⁾ Benzaldehyd reagiert je nach den Bedingungen im Molverhältnis 1 : 1 oder 2 : 1. Unabhängig von dem Mischungsverhältnis der Komponenten entsteht mit Bortrifluorid-Diäthyläther oder konz. Schwefelsäure das 1 : 1- und mit Piperidinacetat bzw. nach dem Alkoholverfahren das 2 : 1-Produkt, das sich von dem ersteren naturgemäß durch seine Löslichkeit in verd. wäßriger Natronlauge unterscheidet.

gen. Bei den katalytischen Verfahren werden Ausbeuten von höchstens 50% erzielt. Tab. 1 bringt eine Übersicht der Kondensationsprodukte, wobei auf die jeweils ergiebigste Methode verwiesen wird.

Tab. 1. Kondensationsprodukte der 1.2-Dihalogen-cyclopenten-(1)-dione-(3.5) (I b-d) mit



Konden- sations- produkt	R	R'	Konden- sations- methode	Roh- ausb. in %
IIa	C ₆ H ₅	Cl	B	95.4
IIb	C ₆ H ₄ ·CH ₃ (<i>p</i>)	Cl	B	90.6
IIc	C ₆ H ₄ ·Cl(<i>p</i>)	Cl	A	84.9
			B	95.0
IId	C ₆ H ₄ ·Cl(<i>p</i>)	Br	A	91.7
			D	92.3
IIe	C ₆ H ₄ ·Cl(<i>p</i>)	J	D	66.9
IIf	C ₆ H ₄ ·OCH ₃ (<i>p</i>)	Cl	A	71.1
IIg	C ₆ H ₄ ·NO ₂ (<i>p</i>)	Cl	B	97.0
IIh	C ₆ H ₄ ·NO ₂ (<i>p</i>)	Br	D	85.9
IIi	C ₆ H ₄ ·NO ₂ (<i>p</i>)	J	D	81.4
IIk	C ₆ H ₄ ·NO ₂ (<i>m</i>)	Cl	B	99.4
IIl	C ₆ H ₄ ·Br(<i>m</i>)	Cl	B	99.0
IIm	C ₆ H ₄ ·N(CH ₃) ₂ (<i>p</i>)	Cl	B	98.1
			A	95.8
			C	90.1
II n	C ₆ H ₄ ·N(CH ₃) ₂ (<i>p</i>) CH ₃ O	Br	D	77.8
IIo		Cl	A	88.3
			C	88.1
IIp	C ₆ H ₅ CH:CH-	Cl	A	83.2
IIr		Cl	D	81.4
II s		Cl	D	73.4
II t		Cl	B	97.0
II u		Cl	B	98.5
II v	H ₃ C·CH:CH-	Cl	A	29.9

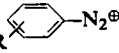
Sämtliche in Tab. 1 aufgeführten Stoffe zeigen die für Chalkone charakteristischen Halochromieerscheinungen. Aus den gelben bis orangeroten konz.-schwefelsauren Lösungen werden sie durch Wasser unverändert wieder abgeschieden. II m und II n sind dunkelrot. In konz. Schwefelsäure bilden sich die gelben Immoniumsalze. Die UV-Spektren (Abbild. 2)

zeigen neben dem für die Farbe verantwortlichen Maximum im sichtbaren Gebiet noch eine Bande im UV, deren Lage in etwa dem Absorptionsmaximum von Ib entspricht. Gegenüber alkoholischer Lauge sind die Aldehydderivate von Ib, Ic und Id offenbar beständiger als die von Ia. Im Gegensatz zu diesen werden sie unter vergleichbaren Bedingungen nicht in die Komponenten aufgespalten.

Wie die Kondensation mit Aldehyden, so wird auch die Kupplung mit Diazoniumsalzen durch Halogensubstituenten der Methylenkomponente erleichtert.

Um die verschiedenen Methylenverbindungen hinsichtlich ihrer Reaktivität in der Kupplungsreaktion einstufen zu können, haben wir uns der Methode von S. HÜNIG und O. BOES⁹⁾ bedient. Die Grenz-pH-Werte, bei denen unter den dort angegebenen Standardbedingungen (s. Versuchsteil) die Kupplung gerade eben noch wahrnehmbar ist¹⁰⁾, liegen für Cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (Ia) bei ~ 3.0 und für die Dihalogenocyclopentendione Ib—d bei 2.0—2.5. Das zum Vergleich herangezogene Cyclopentandion-(1.3), das im Gegensatz zu den Cyclopentendionen vollständig enolisiert ist¹¹⁾, kuppelt bei pH ~ 2 und das von uns früher beschriebene Tetrachlorcyclopentadien⁵⁾, das eine reine CH-Acidität besitzt, sogar schon weit unterhalb von pH 1.

Tab. 2. Kupplungsprodukte (III) von Cyclopenten-(1)-dionen-(3.5) mit Diazoniumsalzen

Kupplungsprodukt	Diazokomponente R = 	Kupplungskomponente	Rohausb. in %
IIIa	H	Ia	25.0
IIIb	H	Ib	60.5
IIIc	H	Ic	55.0
IIId	H	Id	51.8
IIIe	CH ₃ (<i>p</i>)	Ib	65.5
IIIf	CH ₃ (<i>m</i>)	Ib	54.7
IIIg	Cl(<i>p</i>)	Ib	80.0
IIIh	Cl(<i>m</i>)	Ib	78.0
IIIi	Br(<i>m</i>)	Ib	81.2
IIIk	NO ₂ (<i>p</i>)	Ib	90.9
IIIl	NO ₂ (<i>m</i>)	Ib	92.9
III m	CH ₃ O(<i>p</i>)	Ib	48.0

Die mit Ia—d dargestellten Kupplungsprodukte sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Sie lösen sich sämtlich in kalter 2 *n* NaOH mit gelber bis rotbrauner Farbe auf. Beim Ansäuern der alkalischen Lösungen werden aber anstelle der Ausgangsstoffe nur braune amorphe Flocken eines Zersetzungsproduktes abgeschieden. Darin und in der Säureresistenz unterscheiden sie sich nicht merklich von den Kupplungsprodukten des Cyclopenten-(1)-dions-(3.5) (Ia)^{3,12)}. Mit Zinn(II)-chlorid in konz. Salzsäure oder

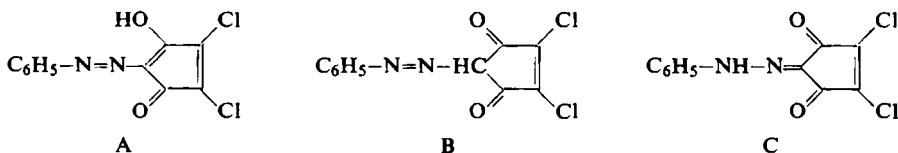
⁹⁾ Liebigs Ann. chem. 579, 28 [1953].

¹⁰⁾ Die Fehlergrenze des Verfahrens beläuft sich auf etwa 0.5 pH-Einheiten, so daß ein exakter Vergleich der Halogensubstitutionsprodukte untereinander nicht möglich ist. Eine leichte Zunahme der Reaktivität in der Substituentenfolge Cl \rightarrow Br \rightarrow J erscheint nicht ausgeschlossen.

¹¹⁾ J. H. BOOTHE, R. G. WILKINSON, S. KUSHNER und J. H. WILLIAMS, J. Amer. chem. Soc. 75, 1732 [1953].

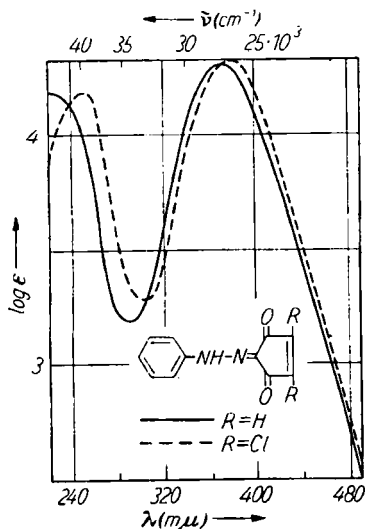
¹²⁾ Zum Beispiel wird IIIa durch mehrstündige Einwirkung von 2 *n* H₂SO₄ bei 100° oder von siedendem, mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetztem Eisessig nicht verändert. Bei der Behandlung mit 60-proz. Schwefelsäure oder mit Schwefelsäure/Eisessig (1:1) tritt beim Erwärmen eine rasche Zersetzung ein.

Natriumdithionit in siedender wäßrig-alkoholischer Lösung läßt sich IIIa nicht reduzieren. Dem IR-Spektrum zufolge liegt IIIa in der Enolazo-Konstitution A vor, die gegenüber der Ketoazo- (B) und der Ketohydrazon-Form (C) den stärksten Konjugationseffekt aufweist. Die Verbindung besitzt (in Kaliumbromid) eine CO-Bande bei



1686/cm (5.93 μ) und eine starke OH-Bande bei 3425/cm (2.92 μ), die allerdings auf der langwelligen Seite eine kleine Aufweitung bei 3257/cm (3.07 μ) enthält, so daß die Konstitution C daneben nicht mit Sicherheit auszuschließen ist¹³). Demgegenüber liegt das Kupplungsprodukt von Ia mit Benzoldiazoniumchlorid in festem Zustand überraschenderweise in der Ketohydrazon-Form vor, wie die NH-Valenzschwingungsbande bei 3226/cm (3.10 μ) und die CO-Bande bei 1730/cm (5.78 μ) eindeutig beweisen.

Das UV-Spektrum von IIIb (Abbild. 3) stimmt in Dioxanlösung (abgesehen von einer geringen bathochromen Verschiebung, die auf die Chlorsubstituenten zurückzuführen ist) weitgehend mit dem des halogenfreien Kupplungsproduktes IIIa überein. Die beiden Stoffe



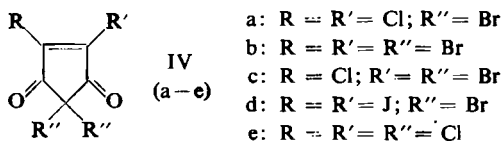
Abbild. 3. UV-Absorptionsspektren der Kupplungsprodukte von Ia bzw. Ib mit Benzoldiazoniumchlorid (— IIIa bzw. - - - - - IIIb) in $4.5 \cdot 10^{-5}$ m Dioxanlösung

müssen also in diesem Lösungsmittel die gleiche Struktur haben. Andererseits zeigt das UV-Spektrum von IIIa in Dioxan oder Methanol sowie in Dioxan/Methanol-Gemischen (1 : 9) sowohl bei 20° als auch bei 50° so gut wie keine Unterschiede, so daß in diesen Lösungen sicher keine Tautomerie zwischen A, B und C anzunehmen ist.

¹³ Ein Versuch zur präparativen Trennung durch chromatographische Adsorption an Aluminiumoxyd (Brockmann) oder Silikagel (Merck) blieb erfolglos.

Die Halogensubstitution in 1.2-Stellung des Cyclopentendionsystems ist erwartungsgemäß mit einer starken Herabsetzung der Doppelbindungsaktivität verbunden. Nach unseren Erfahrungen lassen sich die Verbindungen Ib—d, ganz im Gegensatz zu Ia, nicht ohne weiteres zu Diensynthesen heranziehen. Bei der Halogenierung tritt die Addition an die Doppelbindung zugunsten einer Substitution in der Methylengruppe stark in den Hintergrund. Dazu kommt die typische, durch den Vinylogieffekt bedingte Beweglichkeit der Halogenatome in 1.2-Stellung, so daß die Halogenierungsreaktionen unter bestimmten Voraussetzungen von Umhalogenierungen begleitet sind.

Wie E. T. MCBEE und Mitarbb.¹⁴⁾ beobachteten, tauscht Ib mit Brom/Eisessig nicht nur die Wasserstoffatome der Methylengruppe, sondern auch die beiden Chloratome gegen Brom aus. Die Bildung von IVb an Stelle von IVa ist natürlich der Wirkung des Bromwasserstoffs zuzuschreiben. Unterbindet man dessen Einfluß durch Zusatz von Natriumacetat oder Calciumcarbonat, so läßt sich der Halogenaustausch dennoch nicht völlig verhindern. Vielmehr beschränkt er sich unter diesen Umständen auf ein Chloratom, womit IVc überraschend gut zugänglich wird.



Die Umwandlung Ib → IVa läßt sich jetzt auf dem Umwege über IVc verwirklichen, indem man das aktive Bromatom nachträglich mit Chlorwasserstoff/Eisessig verdrängt.

Unter radikalischen Bedingungen ist Ib weder mit Brom noch mit *N*-Brom-succinimid¹⁵⁾ zur Reaktion zu bringen, während die analoge Dibromverbindung Ic mit Brom in Chloroformlösung ohne Schwierigkeit in das Perbromcyclopenten-(1)-dion-(3.5) (IVb) übergeht¹⁶⁾. Die Dijodverbindung Id setzt sich mit Brom in Chloroformlösung am Licht unter Jodabscheidung um, wobei der Angriff auf die Methylengruppe nur eine ganz untergeordnete Rolle spielt und überwiegend Ic entsteht. Zwingt man dem *N*-Brom-succinimid durch ein Lösungsmittel sehr hoher *DK*, wie z. B. Propylen-carbonat¹⁷⁾, eine ionische Verhaltensweise auf, so wird auch die Direktreaktion Ib → IVa nahezu quantitativ durchführbar. Nach dem *N*-Brom-succinimid-Propylen-carbonat-Verfahren läßt sich sogar die Methylengruppe des Dijoddiketons Id glatt ohne Verdrängung des Jods bromsubstituieren (IVd).

Die Chlorierung von Ib, die bei allen früheren Versuchen ohne Halt bis zum Perchlorcyclopentandion-(1.3) durchlief¹⁸⁾, läßt sich, wie jetzt gefunden wurde, mühelos auf der Stufe IVe unterbrechen, wenn man anstelle von Chlor/Eisessig eine Mischung von Kaliumchlorat und Salzsäure anwendet. In siedendem Tetrachlorkohlenstoff wirkt Chlor auf Ib ebensowenig

¹⁴⁾ E. T. MCBEE, C. W. ROBERTS und K. DINBERGS, J. Amer. chem. Soc. **78**, 489 [1956].

¹⁵⁾ Selbst in Gegenwart von Dibenzoylperoxyd und bei Bestrahlung mit UV-Licht ist dieses Halogenierungsmittel völlig wirkungslos.

¹⁶⁾ O. DIELS und M. REINBECK, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1243 [1910].

¹⁷⁾ S. D. ROSS, M. FINKELSTEIN und R. C. PETERSEN, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4327 [1958].

¹⁸⁾ A. ROEDIG und G. MÄRKL, Liebigs Ann. Chem. **636**, 1 [1960].

ein wie Brom. Die Dibromverbindung **Ic** erfährt aber unter diesen Umständen einen glatten $\text{Br} \rightarrow \text{Cl}$ -Austausch unter Bildung von **Ib**. In einer Eisessiglösung von **Ic** wird darüber hinaus die Methylengruppe und die Doppelbindung chloriert, so daß wiederum, wie aus **Ib**, das Perchlorcyclopentandion-(1.3) entsteht.

Wegen der hohen Alkaliempfindlichkeit der Diketone **Ib**—**d** läßt sich die nucleophile Austauschbarkeit der Halogenatome, abgesehen von den in neutralem oder saurem Medium erfolgenden Umhalogenierungsreaktionen, präparativ kaum ausnutzen. Der Ersatz eines Halogenatoms durch die Anilino-Gruppe gelingt aber bei **Ib** schon in ätherischer Suspension bei Raumtemperatur augenblicklich (**Ie**).

Durch Jodwasserstoffbehandlung des Dijoddiketons **Id** werden die Jodatome reduktiv entfernt und es entsteht, ohne daß **Ia** isolierbar wird, das Cyclopentandion-(1.3) in 73-proz. Ausbeute. Damit besteht die Möglichkeit, diese Verbindung, ausgehend von techn. Perchlorcyclopentadien, in einem Fünfstufenprozeß über 1.2.3.4-Tetrachlor-cyclopentadien-(1.3), 1.2.3.3.5.5-Hexachlor-cyclopenten-(1)⁵, **Ib** und **Id** in einer Gesamtausbeute von ca. 25% darzustellen, während nach den uns bisher bekannt gewordenen, keineswegs weniger langwierigen Verfahren, die das Ringsystem synthetisch aufbauen¹¹⁾ oder vom Cyclopentadien ausgehen²⁾, nur eine Gesamtausbeute von 5% bzw. 9% erreichbar ist.

Die Arbeit wurde durch Sachmittel aus dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und durch kostenlose Chemikalienlieferungen der FARBENFABRIKEN BAYER AG, Leverkusen, sehr gefördert. Herrn Priv.-Doz. Dr. E. FAHR, Würzburg, danken wir herzlich für die Aufnahme und Auswertung der IR-Spektren sowie für verschiedene wertvolle Diskussionen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Herstellung der Dihalogen-cyclopentendione und Abbauprobieren

1.2-Dibrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (Ic): 6.6 g (0.04 Mol) **Ib** werden in 65 ccm Eisessig auf dem siedenden Wasserbad bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Dann leitet man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß trockenen Bromwasserstoff bis zur Übersättigung ein, hält das Reaktionsgemisch weitere 4 Stdn. auf 100° und läßt schließlich über Nacht bei Raumtemp. stehen. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich ein gelbes flockiges Produkt ab, das mit wenig Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet wird. Rohausb. 6.5 g (64% d. Th.). Nach Umkristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff und Sublimation bei 0.1 Torr (90° Badtemp.) hellgelbe Blättchen vom Schmp. 156.5—157.5° (schwache Zers.). Lit.-Schmp. 157—158°¹⁶⁾.

Rückverwandlung von Ic in Ib: 1.27 g (0.005 Mol) **Ic** werden in 50 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff unter Einleiten eines langsamen Chlorstromes 15 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die beim Erkalten einsetzende Kristallabscheidung wird durch Einengen i. Vak. vervollständigt. Nach dem Absaugen, Trocknen und Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff erhält man 0.55 g (67% d. Th.) fast farbloses 1.2-Dichlor-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (**Ib**) vom Schmp. 162—163°.

1.2-Dijod-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (Id): 3.3 g **Ib** bzw. 5.1 g **Ic** (je 0.02 Mol) werden in 20 ccm wasserfreiem Aceton gelöst und mit einer Lösung von 7.2 g (0.048 Mol) wasserfreiem Natriumjodid in 40 ccm Aceton auf dem Wasserbad 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung färbt sich unter Abscheidung von Natriumchlorid bzw. -bromid orangerot. Nach dem Erkalten saugt man ab und wäscht mit wenig Aceton. Sobald das Lösungsmittel größtenteils

i. Vak. entfernt ist, scheidet sich ein gelbes Produkt ab, das mit Wasser ausgewaschen, abgesaugt und im Vakuumexsikkator getrocknet wird. Rohausb. 5.2 g (57% d. Th.) aus Ib bzw. 5.8 g (83% d. Th.) aus Ic. Gelbe Blättchen (aus Tetrachlorkohlenstoff unter Zusatz von Aktivkohle) vom Zers.-P. 145.5—148.5°. Die Zersetzung beginnt bereits bei 118° unter Abgabe von Joddämpfen.

$C_5H_2J_2O_2$ (347.9) Ber. C 17.26 H 0.58 J 72.96 Gef. C 17.48 H 0.75 J 73.09

Rückverwandlung von Id in Ic: 1.74 g (0.005 Mol) *Id* in 25 ccm Chloroform werden unter Umschütteln tropfenweise mit 1.6 g (0.01 Mol) *Brom* versetzt und in einem mit Stopfen und Kapillare verschlossenen Erlenmeyer-Kölbchen 7 Tage im diffusen Tageslicht stengelassen. Darauf wird das Chloroform i. Vak. bei 20—25° entfernt, der Rückstand in Äther aufgenommen und das darin gelöste Jod durch dreimaliges Ausschütteln mit verd. Natriumhydrogensulfatlösung beseitigt. Die über Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung hinterläßt nach dem Eindampfen 1.05 g (88% d. Th.) rohes *Ic*; Schmp. 154—156° nach Sublimation bei 0.1 Torr (90° Badtemp.).

Abbau von Ib zu Dichlormaleinsäure: 2.0 g *Ib* werden in einer Abdampfschale auf dem siedenden Wasserbad zweimal mit je 10 ccm *rauchender Salpetersäure* (d 1.5) abgeraucht. Der schmierige, gelbliche Rückstand wird im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet. Rohausb. 1.05 g (47% d. Th.). Nach dreimaligem Umlösen aus absol. Äther/Benzin (50—70°) und Verdrängen des Äthers i. Vak. sowie dreimaliger Sublimation bei 0.1 Torr (Badtemp. 110°) erhält man 0.6 g *Dichlormaleinsäure* vom Schmp. 120—120.5°. Identifizierung als *Bis-p-nitrobenzylester*, Schmp. 144—145°¹⁹⁾.

Abbau von Ic zu Dibrommaleinsäure: Analog werden 2.0 g *Ic* mit *rauchender Salpetersäure* behandelt, wobei 0.8 g Rohprodukt anfallen. Nach dreimaligem Umlösen aus absol. Äther/Benzin (50—70°) und Verdrängen des Äthers i. Vak. erhält man ca. 0.3 g eines Gemisches von Dibrommaleinsäure und Dibrommaleinsäureanhydrid. Dieses wird mit Acetylchlorid quantitativ in das Anhydrid übergeführt¹⁶⁾. Ausbeute 0.1 g vom Schmp. 117—118° nach Umkristallisation aus Benzin (90—100°). Der Misch-Schmp. mit *Dibrommaleinsäureanhydrid* aus Furfurol^{16, 20)} ergibt keine Depression.

Alkaliabbau von Ib: 6.6 g (0.04 Mol) *Ib* werden in 100 ccm Methanol heiß gelöst. Diese Lösung wird rasch, ohne umzuschütteln, auf Raumtemp. gebracht und in eine Aufschlammung von 12 g *Natriumhydrogencarbonat* in 100 ccm Wasser eingerührt, wobei die Temp. unterhalb von 20° gehalten wird. Unter lebhafter Kohlendioxidentwicklung bildet sich eine tiefdunkelrote Lösung. Nach 10 Min. unter gelegentlichem Umschütteln wird von wenig Ungelöstem filtriert und mit 2 *n* HNO₃ angesäuert, worauf sich ca. 3 g eines ockerfarbenen, flockigen Produktes abscheiden. Die Substanz löst sich in Äthanol, Eisessig, Essigester und Chloroform mit roter Farbe. In Äther ist sie nur wenig, in Tetrachlorkohlenstoff, Benzin und Benzol schwer löslich. Die rote Lösungsfarbe in 2 *n* NaOH schlägt rasch nach Schmutzgrün um. Nach mehrmaligem Umlösen aus absol. Äther/Benzin (90—100°) und Verdrängen des Äthers i. Vak. Zers.-P. 180—185°. Potentiometrische Titration mit 0.1 *n* AgNO₃ in der salpetersauren Restlösung: Gef. 1.1495 g Cl[⊖].

Kondensation der Dihalogenocyclopentendione mit Aldehyden

a) Herstellungsmethoden

Alkoholverfahren (Methode A): Je 0.01 Mol *Ib* (1.65 g) und *Aldehyd* werden mit so viel 96-proz. Äthanol versetzt, daß in der Siedehitze gerade Lösung eintritt, und anschließend 4—5 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 0° wird das

¹⁹⁾ A. ROEDIG, Liebigs Ann. Chem. **569**, 161 [1950].

²⁰⁾ N. A. MILAS, J. Amer. chem. Soc. **49**, 2005 [1927].

b) Kondensationsprodukte

Tab. 3.

-cyclopenten-(1)-dion-(3.5)	Schmp.	Eigenschaften	Summenformel (Mol.-Gew.)	Elementaranalyse
1.2-Dichlor-4-benzyliden- (II a)	149—150°	farbl. Nadeln aus Äthanol	C ₁₂ H ₆ Cl ₂ O ₂ (253.1)	Ber. C 56.95 H 2.39 Cl 28.02 Gef. C 56.90 H 2.55 Cl 28.41
1.2-Dichlor-4-[4-methyl-benzyliden]- (II b)	155—156°	gelbl. Nadeln aus CCl ₄	C ₁₃ H ₈ Cl ₂ O ₂ (267.1)	Ber. C 58.46 H 3.02 Cl 26.55 Gef. C 58.26 H 3.72 Cl 26.14
1.2-Dichlor-4-[4-chlor-benzyliden]- (II c)	206—208.5°	farbl. Nadeln aus CCl ₄	C ₁₂ H ₅ Cl ₃ O ₂ (287.5)	Ber. C 50.13 H 1.76 Cl 36.99 Gef. C 50.16 H 2.13 Cl 37.08
1.2-Dibrom-4-[4-chlor-benzyliden]- (II d)	190.5—192° (Zers.)	gelbe Nadeln aus CCl ₄	C ₁₂ H ₅ Br ₂ ClO ₂ (376.5)	Ber. C 38.28 H 1.34 Cl+Br 51.88 Gef. C 38.13 H 1.08 Cl+Br 52.23
1.2-Dijod-4-[4-chlor-benzyliden]- (II e)	212—214° (Zers.)	gelbe Nadeln aus CCl ₄	C ₁₂ H ₅ ClI ₂ O ₂ (470.4)	Ber. C 30.64 H 1.07 Cl+J 61.52 Gef. C 30.74 H 1.08 Cl+J 60.51
1.2-Dichlor-4-[4-methoxy-benzyliden]- (II f)	165.5—166.5°	orangegelbe Nadeln aus Äthanol	C ₁₃ H ₈ Cl ₂ O ₃ (283.1)	Ber. C 55.15 H 2.85 Cl 25.05 Gef. C 55.38 H 2.97 Cl 24.83
1.2-Dichlor-4-[4-nitro-benzyliden]- (II g)	207—209°	gelbl. Nadeln aus CCl ₄	C ₁₂ H ₅ Cl ₂ NO ₄ (298.1)	Ber. C 48.34 H 1.69 Cl 23.79 Gef. C 48.31 H 1.76 Cl 23.78
1.2-Dibrom-4-[4-nitro-benzyliden]- (II h)	245—246.5° (Zers.)	gelbe Nadeln aus Essigester	C ₁₂ H ₅ Br ₂ NO ₄ (387.0)	Ber. C 37.24 H 1.30 Br 42.40 N 3.62 Gef. C 37.36 H 1.29 Br 41.77 N 3.63
1.2-Dijod-4-[4-nitro-benzyliden]- (II i)	268.5—270.5°	zitronengelbe Nadeln aus Essigester	C ₁₂ H ₅ J ₂ NO ₄ (481.0)	Ber. C 29.96 H 1.05 J 52.83 N 2.91 Gef. C 30.15 H 1.39 J 51.95 N 2.81
1.2-Dichlor-4-[3-nitro-benzyliden]- (II k)	216—218°	gelbl. Nadeln aus Essigester	C ₁₂ H ₅ Cl ₂ NO ₄ (298.1)	Ber. C 48.34 H 1.69 Cl 23.79 Gef. C 48.46 H 1.85 Cl 23.96
1.2-Dichlor-4-[3-brom-benzyliden]- (II l)	168—169.5°	gelbl. Schüppchen aus CCl ₄	C ₁₂ H ₅ BrCl ₂ O ₂ (332.0)	Ber. C 43.41 H 1.52 Cl+Br 45.43 Gef. C 43.54 H 1.62 Cl+Br 45.50
1.2-Dichlor-4-[4-dimethylamino-benzyliden]- (II m)	204—204.5° (Zers.)	dunkelrote Nadeln aus Essigester	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂ (296.2)	Ber. C 56.76 H 3.75 Cl 23.94 Gef. C 56.84 H 3.85 Cl 23.96
1.2-Dibrom-4-[4-dimethylamino-benzyliden]- (II n)	230—231.5° (Zers.)	rote Nadeln aus Essigester	C ₁₄ H ₁₁ Br ₂ NO ₂ (385.1)	Ber. C 43.66 H 2.88 Br 41.50 N 3.64 Gef. C 43.94 H 2.88 Br 40.66 N 3.61
1.2-Dichlor-4-[4-hydroxy-3-methoxy-benzyliden]- (II o)	186—187.5°	gelbe Nadeln	C ₁₃ H ₈ Cl ₂ O ₄ (299.1)	Ber. C 52.20 H 2.70 Cl 23.71 Gef. C 52.11 H 2.76 Cl 23.90
1.2-Dichlor-4-cinnamyliden- (II p)	195—196.5° (Zers.)	zitronengelbe Nadeln aus CCl ₄	C ₁₄ H ₈ Cl ₂ O ₂ (279.1)	Ber. C 60.25 H 2.89 Cl 25.41 Gef. C 60.24 H 3.18 Cl 25.46

1,2-Dichlor-4-furfuryliden- (IIIr)	179,5—182° (Zers.)	gelbe Schüppchen aus CCl ₄	C ₁₀ H ₄ Cl ₂ O ₃ (243.1)	Ber. C 49.40 H 1.66 Cl 29.17 Gef. C 49.45 H 1.87 Cl 29.54
1,2-Dichlor-4-inaphthyl-(1)- methylen]- (II s)	188—189,5°	gelbe Nadeln aus CCl ₄	C ₁₆ H ₈ Cl ₂ O ₂ (303.2)	Ber. C 63.38 H 2.66 Cl 23.39 Gef. C 63.03 H 2.85 Cl 23.42
1,2-Dichlor-4-inaphthyl-(2)- methylen]- (II t)	243,5—244°	hellgelbe Nadeln aus Essigester	C ₁₆ H ₈ Cl ₂ O ₂ (303.2)	Ber. C 63.38 H 2.66 Cl 23.39 Gef. C 64.06 H 2.77 Cl 23.32
1,2-Dichlor-4-[5-brom- naphthyl-(1)-methylen]- (II u)	230—232°	gelbe Nadeln aus CCl ₄	C ₁₆ H ₇ BrCl ₂ O ₂ (382.1)	Ber. C 50.29 H 1.85 Cl + Br 39.48 Gef. C 50.34 H 1.93 Cl + Br 39.72
1,2-Dichlor-4-crotyliden- (II v)	126—128° (Zers.)	hellgelbe Nadeln aus Methanol	C ₉ H ₆ Cl ₂ O ₂ (217.1)	Ber. C 49.79 H 2.79 Cl 32.66 Gef. C 49.80 H 3.14 Cl 32.42

b) Kupplungsprodukte

Tab. 4.

Substanz	Schmp.	Eigenschaften	Summenformel (Mol.-Gew.)	Elementaranalyse
IIIb	209—211° (Zers.)	dunkelrote Blättchen aus CCl ₄	C ₁₁ H ₆ Cl ₂ N ₂ O ₂ (269.1)	Ber. C 49.09 H 2.25 Cl 26.35 N 10.41 Gef. C 48.96 H 2.38 Cl 26.37 N 10.69
IIIc	217,5—218,5° (Zers.)	dunkelrote Blättchen aus CCl ₄	C ₁₁ H ₆ Br ₂ N ₂ O ₂ (358.0)	Ber. Br 44.65
IIId	242° (Zers.)	rote Blättchen aus Eisessig	C ₁₁ H ₆ ^{1/2} N ₂ O ₂ (452.0)	Ber. C 29.23 H 1.34 J 56.29 N 6.20 Gef. C 29.64 H 1.52 J 55.89 N 6.43
IIIe	236—238° (Zers.)	orangerote Nadeln aus Dioxan	C ₁₂ H ₈ Cl ₂ N ₂ O ₂ (283.1)	Ber. C 50.91 H 2.85 Cl 25.05 N 9.90 Gef. C 50.70 H 2.96 Cl 25.03 N 9.90
III f	206—207° (Zers.)	hellrote Nadeln aus Eisessig	C ₁₂ H ₈ Cl ₂ N ₂ O ₂ (283.1)	Ber. C 50.91 H 2.85 Cl 25.05 N 9.90 Gef. C 51.25 H 3.04 Cl 24.90 N 10.00
III g	236—238° (Zers.)	orangerote Nadeln aus Eisessig	C ₁₁ H ₅ Cl ₃ N ₂ O ₂ (303.5)	Ber. C 43.53 H 1.66 Cl 34.05 N 9.23 Gef. C 43.59 H 1.89 Cl 34.64 N 9.25
III h	209—210,5° (Zers.)	rote Nadeln aus Eisessig	C ₁₁ H ₅ Cl ₃ N ₂ O ₂ (303.5)	Ber. C 43.53 H 1.66 Cl 34.05 N 9.23 Gef. C 43.95 H 1.80 Cl 34.88 N 9.20
III i	216,5—218° (Zers.)	orangerote Nadeln aus Eisessig	C ₁₁ H ₃ BrCl ₂ N ₂ O ₂ (348.0)	Ber. C 37.96 H 1.45 Cl + Br 43.34 N 8.05 Gef. C 38.33 H 1.62 Cl + Br 43.33 N 8.21
III k	259—261,5° (Zers.)	orangerote Schüppchen aus Eisessig	C ₁₁ H ₅ Cl ₂ N ₃ O ₄ (314.1)	Ber. C 42.01 H 1.47 Cl 22.04 N 13.32 Gef. C 42.06 H 1.60 Cl 22.57 N 13.38
III l	211,5—214° (Zers.)	orangerote Blättchen aus Eisessig	C ₁₁ H ₅ Cl ₂ N ₃ O ₄ (314.1)	Ber. C 42.10 H 1.49 Cl 22.15 N 13.36 Gef. C 42.18 H 2.70 Cl 23.71 N 9.37
III m	202—204° (Zers.)	dunkelrote Nadeln aus Eisessig	C ₁₂ H ₈ Cl ₂ N ₂ O ₃ (299.1)	Ber. C 47.97 H 2.74 Cl 23.82 N 9.47

Kondensationsprodukt abgesaugt, zweimal mit wenig eiskaltem Methanol gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Schwefelsäureverfahren (Methode B): Je 0.01 Mol *Ib* (1.65 g) und *Aldehyd* werden, innig gemischt, bei 0° unter gutem Rühren langsam mit 3–4 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Dann läßt man unter häufigem Umschütteln in einem mit Stopfen und Kapillare verschlossenen Kölbchen 3–5 Tage bei Raumtemp. stehen, bis alles erstarrt ist. Nach vorsichtigem Verrühren mit Eis wird abgesaugt, zweimal mit Wasser und einmal mit wenig eiskaltem Methanol gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Ilm fällt in Form des gelben Sulfates an. Beim Verrühren mit Eis bildet sich die rote Farbbase.

Verfahren mit Bortrifluorid-Diäthyläther (Methode C): Je 0.002 Mol *Ib* (0.33 g) und *Aldehyd* werden gut vermischt und nach Zusatz von 2.5 ccm Bortrifluorid-Diäthyläther im Wasserbad auf 45–50° erwärmt, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Sobald eine Gelbrotfärbung auftritt, kühlt man langsam auf Raumtemp. ab und läßt das Gemisch noch 2–4 Tage stehen. Nach beendeter Kristallisation wird abgesaugt, zweimal mit wenig eiskaltem Methanol gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Durch Verrühren der Mutterlauge mit etwas Eis unter Zugabe von Na-Acetatlösung erhält man eine zweite, weniger reine Frakt.

Ilm fällt als hellgelbes Fluorborat an. Zur Überführung in die freie Base wird der gesamte Ansatz mit Eis/Natriumacetat verrührt.

Piperidinacetatverfahren (Methode D): Je 0.002 Mol der Komponenten werden in so viel Eisessig aufgenommen, daß bei 55–60° gerade eben Lösung eintritt. Dann kühlt man rasch, ohne umzuschütteln, auf 30–35° ab und setzt 0.5 ccm Piperidinacetat (aus Piperidin und Eisessig im Verhältnis 1:1.2 bereitet) hinzu. Wenn nicht unmittelbar darauf eine starke Rotfärbung auftritt, wird noch einige Minuten auf 50–55° erwärmt. Dann läßt man zur Vervollständigung der Kristallabscheidung 2–3 Tage bei Raumtemp. stehen.

b) *Kondensationsprodukte* (s. Tab. 3, S. 1809/10).

Kupplung der Dihalogen-cyclopentendione mit Diazoniumsalzen

a) *Präparative Vorschrift:* Zu einer Lösung von 0.015 Mol *Aminhydrochlorid* in 10–30 ccm absol. Methanol fügt man 0.25 ccm gesätt. methanolische Salzsäure und unter Umschütteln und Eiskühlen allmählich 2 g *Isoamylnitrit*. Nach 10 Min. wird die Lösung von 0.015 Mol *Dihalogen-cyclopentendion Ib–d* in 10 ccm Dioxan zugegeben. Bei 2–3 tägigem Belassen im Eisschrank tritt unter Rotfärbung allmählich Kristallabscheidung ein. Sobald diese beendet ist, wird abgesaugt, mit wenig eiskaltem Methanol gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Durch Einengen der Mutterlauge i. Vak. lassen sich geringe Mengen einer zweiten Fraktion gewinnen.

b) *Kupplungsprodukte* (s. Tab. 4, S. 1810).

c) *Methodik des Reaktivitätsvergleiches*⁹⁾: Als Puffergemisch dienen 0.1 *m* Lösungen von Salzsäure und Natriumcitrat, deren pH-Werte mit einem Labor-pH-Meter (Knick-Meßverstärker, Berlin-Zehlendorf) gemessen waren. Außerdem wurde eine Salzsäurelösung vom pH 0.45 verwendet. 10 ccm einer 0.01 *m* methanol. Lösung der Methylenverbindung wurden mit 50 ccm Pufferlösung vom gewünschten pH-Wert und darauf mit 10 ccm einer 0.05 *m* frisch hergestellten Lösung von Benzoldiazoniumfluorborat²¹⁾ versetzt. Nach 1 Min. wurden die Reaktionsansätze hinsichtlich ihrer Färbung mit Blindproben von Lösungen der Methylenkomponenten und der Diazoniumsalzlösungen von gleichem pH-Wert verglichen.

²¹⁾ Mit *p*-Nitro-benzoldiazoniumfluorborat als Diazokomponente ist keine exakte Abstufung mehr zu beobachten, da sich sämtliche untersuchten Methylenverbindungen schon bei pH 1.08 (0.1 *m* HCl) umzusetzen beginnen.

Halogenierungs- und Halogenaustauschreaktionen

1-Chlor-2.4.4-tribrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (IVc): 3.3 g (0.02 Mol) *Ib* werden in 40 ccm Eisessig heiß gelöst, auf Raumtemp. abgekühlt und mit einer Lösung von 3.6 g (0.044 Mol) wasserfreiem Natriumacetat in 30 ccm Eisessig versetzt. Unter kräftigem Rühren läßt man nun bei 35–40° innerhalb von 1 Stde. eine Lösung von 6.4 g (0.04 Mol) *Brom* in 25 ccm Eisessig zutropfen. Die Lösung nimmt allmählich eine himbeerrote Farbe an, die sich mehr und mehr vertieft und gegen Ende der Bromzugabe nach Orangegelb umschlägt. Ist alles Brom zugetropft, so wird noch weitere 3 Stdn. gerührt, wobei sich allmählich ein gelber Niederschlag abscheidet. Die Fällung wird durch Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser vervollständigt. Nach dem Absaugen, Waschen mit wenig Wasser und Trocknen i. Vak. erhält man 4.7 g (64% d. Th.) Rohprodukt, hellgelbe Kristalle vom Schmp. 104–106° nach Umkristallisation aus Benzin (50–70°) unter Zusatz von Aktivkohle und Sublimation bei 0.1 Torr (Badtemp. 75°).

$C_5Br_3ClO_2$ (367.3) Ber. C 16.35 H 0.00 Cl+Br 75.20 Gef. C 16.45 H 0.16 Cl+Br 75.15

1.2-Dichlor-4.4-dibrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (IVa)

a) aus *IVc* mit Chlorwasserstoff/Eisessig: 3.7 g (0.01 Mol) *IVc* werden in 40 ccm Eisessig auf 100° erwärmt und unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 14 Stdn. mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt. Nach dem Erkalten gießt man in 200 ccm Wasser, wobei sich ein gelblicher, flockiger Niederschlag bildet. Rohausb. 3 g (94% d. Th.). Aus Benzin (50–70°) erhält man hellgelbe Kristalle vom Schmp. 86–88°.

$C_5Br_2Cl_2O_2$ (322.8) Ber. C 18.60 H 0.00 Cl+Br 71.47 Gef. C 18.68 H 0.46 Cl+Br 71.44

b) aus *Ib* mit *N-Brom-succinimid*/Propylencarbonat: 1.65 g (0.01 Mol) *Ib* werden in 20 ccm Propylencarbonat gelöst und unter Umschütteln mit 3.6 g (0.02 Mol) *N-Brom-succinimid* in kleinen Portionen versetzt. Dieses löst sich sofort unter Wärmeentwicklung auf und die vorher orangegelbe Lösung wird allmählich hellgelb. Man hält noch 5 Min. auf 60–70° und läßt dann über Nacht bei Raumtemp. stehen. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich ein gelbes Öl ab, das allmählich fest wird. Nach dem Absaugen, Waschen mit wenig Wasser und Trocknen im Vakuumexsikkator erhält man 3.1 g Rohprodukt (98% d. Th.).

4.4-Dibrom-1.2-dijod-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (IVd): 3.5 g (0.01 Mol) *Id* werden in 20 ccm Propylencarbonat aufgenommen, wobei eine dunkelrote Lösung entsteht. Bei langsamer Zugabe von 3.6 g (0.02 Mol) *N-Brom-succinimid* erfolgt Farbaufhellung unter schwacher Selbsterwärmung. Nach dem Stehenlassen über Nacht bei Raumtemp. wird mit 200 ccm Wasser digeriert, worauf sich ein gelber Niederschlag abscheidet. 5 g (99% d. Th.) Rohprodukt, das aus Benzin (90–100°) gelbe Blättchen vom Schmp. 162–164° (Zers.) liefert.

$C_5Br_2J_2O_2$ (505.7) Ber. C 11.88 H 0.00 Br+J 81.81 Gef. C 12.04 H 0.24 Br+J 81.80

Perchlorcyclopenten-(1)-dion-(3.5) (IVE): 3.3 g (0.02 Mol) feingepulvertes *Ib* werden mit 80 ccm konz. Salzsäure bei 65–70° gerührt und mit 5 g Kaliumchlorat in kleinen Portionen versetzt. Das suspendierte Diketon verschwindet; stattdessen scheidet sich ein gelbes Öl ab, das beim Abkühlen allmählich fest wird. 3.3 g (70.5% d. Th.) Rohprodukt. Schmp. nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther 64.5–65°. Der Misch-Schmp. mit einem nach H. J. PRINS²²⁾ hergestellten Präparat ergibt keine Depression.

Perchlorcyclopentandion-(1.3): 1.27 g (0.005 Mol) *Ic* löst man in 50 ccm Eisessig und leitet bei 100° 12 Stdn. Chlor ein. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. und Verdrängen des überschüss. Chlors durch Stickstoff wird die Hauptmenge des Lösungsmittels i. Vak. bei höchstens 40° abgezogen und der Rest in 10 ccm Wasser gegossen. Man erhält 1.5 g (95.5%

²²⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65, 455 [1946].

d. Th.) farbloses Rohprodukt. Schmp. 68–69° (aus verd. Essigsäure). Der Misch-Schmp. mit einem durch Chlorierung von Ib hergestellten Präparat¹⁸⁾ zeigt keine Depression.

2-Chlor-1-anilino-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (Ie): Der Suspension von 1.65 g (0.01 Mol) Ib in 40 ccm absol. Äther läßt man unter gutem Rühren langsam 3.75 g (0.04 Mol) frisch dest. Anilin in 20 ccm Äther zutropfen. Nach 6stdg. Rühren bei Raumtemp. und Stehenlassen über Nacht ist die Reaktion beendet. Das Anilinhydrochlorid und etwas harziges Zersetzungsprodukt werden abfiltriert und zweimal mit absol. Äther gewaschen. Die Ätherlösung befreit man von überschüss. Anilin, äthert den schwefelsauren Auszug zweimal aus und schüttelt alsdann die vereinigten Ätherauszüge zweimal mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und einmal mit Wasser. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Einengen i. Vak. verbleiben 2.1 g (94% d. Th.) gelbes Rohprodukt. Aus Benzin (90–100°) unter Zusatz von Aktivkohle erhält man hellgelbe Schüppchen vom Schmp. 143–145°. Durch 2 n NaOH wird die Substanz zersetzt.

$C_{11}H_8ClNO_2$ (221.6) Ber. C 59.62 H 3.64 Cl 16.00 N 6.32
Gef. C 59.68 H 3.72 Cl 16.01 N 6.26

Cyclopentandion-(1.3): 17.4 g (0.05 Mol) Id werden in 250 ccm wasserfreiem Benzol bei Raumtemp. gelöst und die Lösung bei kräftigem Rühren unter Durchleiten von feuchtigkeitsfreiem Stickstoff mit trockenem Jodwasserstoff gesättigt. Dann gibt man 50 g Quecksilber und 5 g wasserfreies Natriumsulfat zu und rührt unter Durchleiten von gut getrockneter Luft so lange, bis alles Jod entfernt ist. Nach dem Absaugen wird das Filtrat i. Vak. bei Raumtemp. eingeeengt, der gelbbraune Rückstand mit dem vorher isolierten quecksilberhaltigen Produkt vereinigt und 9 Stdn. mit Methylenchlorid extrahiert. Beim Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. bei Raumtemp. verbleiben 3.6 g (73% d. Th.) schwach gelbliche Kristalle, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester und Sublimation bei 0.1 Torr (120° Badtemp.) bei 149–150° schmelzen. Die wäbr. Lösung reagiert stark sauer und gibt mit Eisen(III)-chloridlösung eine dunkelrote Färbung.

$C_5H_6O_2$ (98.1) Ber. C 61.22 H 6.16 Gef. C 61.61 H 6.39

Umhalogenierung der Kondensations- bzw. Kupplungsprodukte

a) *Cl*→*Br*-Austausch: 1.44 g *Ic* bzw. 1.35 g *IIIb* (je 0.005 Mol) werden in 80 ccm Eisessig auf dem siedenden Wasserbad unter Rühren mit trockenem Bromwasserstoff gesättigt. Man hält das Reaktionsgemisch weitere 4 Stdn. auf 100° und gießt es nach dem Erkalten in Wasser. Die abgeschiedenen Rohprodukte werden getrocknet und aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Rohausb. 1.71 g (91% d. Th.) *1.2-Dibrom-4-[4-chlor-benzyliden]-cyclopenten-(1)-dion-(3.5)* (II d) vom Schmp. 190–191° (unter schwacher Zers.), bzw. 1.52 g (85% d. Th.) Kupplungsprodukt von *Ic* mit Benzoldiazoniumchlorid (III c), Zers.-P. 217–218°.

b) *Cl*→*J*-Austausch: 1.44 g *Ic* bzw. 1.35 g *IIIb* (je 0.005 Mol) in 50 ccm wasserfreiem Aceton werden mit einer Lösung von 1.8 g (0.012 Mol) wasserfreiem Natriumjodid in 10 ccm Aceton 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Einrühren in 300 ccm Wasser scheiden sich ca. 2 g (86% d. Th.) *1.2-Dijod-4-[4-chlor-benzyliden]-cyclopenten-(1)-dion-(3.5)* (II e) bzw. 1.9 g (86% d. Th.) Kupplungsprodukt von *Id* mit Benzoldiazoniumchlorid (III d) ab. *Iie* bildet gelbe Nadelchen (aus Tetrachlorkohlenstoff) vom Schmp. 212–213° (Zers.), *IIId* rote Blättchen (aus Eisessig) vom Zers.-P. 240°.

Die UV-Absorptionsspektren wurden mit dem Beckman-Quarzspektrophotometer DU aufgenommen.

Die IR-Spektren wurden mit dem IR-Spektrographen Perkin-Elmer Modell 21 gemessen.