

ALFRED ROEDIG, HANS-GEORG KLEPPE und GOTTFRIED MÄRKL

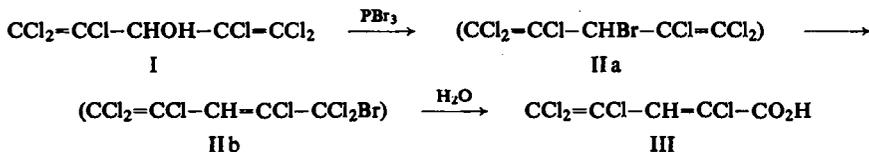
## Über Trichlor-penten-(1)-in-(3)-säure-(5), zugleich Beitrag zur Chemie der 2.4-Pyronone

Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

(Eingegangen am 3. November 1961)

Die durch Dehydrochlorierung aus 3H-Tetrachlor-pentadien-(1.3)-säure-(5) entstehende Trichlor-penten-(1)-in-(3)-säure-(5) addiert Halogene und Diene an der Dreifachbindung. Mit konz. Schwefelsäure erfährt sie eine Cyclisierung zu einem Dichlor-2.4-pyronon, dessen Struktur durch Abbau zu  $\gamma$ -Chlor-acetessigsäure und Chloraceton bewiesen wird. Die Tautomerieverhältnisse bei diesem und anderen davon abgeleiteten Halogenpyrononen werden an Hand weiterer chemischer Befunde und IR-Spektren erörtert.

Im Verlaufe einer früheren Arbeit über die Allylumlagerung von Bis-trichlorvinylmethylhalogeniden<sup>1)</sup> waren wir u. a. auf eine 3H-Tetrachlor-pentadien-(1.3)-säure-(5) (III) vom Schmp. 106° gestoßen. Diese Säure war als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Phosphortribromid auf das Hexachlor-pentadien-(1.4)-ol-(3) (I) entstanden, indem das primär gebildete, nicht in reiner Form erhaltliche Allylbromid IIa, b einer Hydrolyse bei der Aufarbeitung anheimfiel.



Wie inzwischen gefunden wurde, läßt sich die Säure III aus dem Carbinol I in über 80-proz. Ausbeute herstellen, indem man dieses direkt einer Allylumlagerung und Hydrolyse mit konz. Schwefelsäure unterwirft<sup>2)</sup>.

Im Anschluß an eine frühere Veröffentlichung über das thermische Verhalten der Perchlor-pentadien-(1.3)-säure-(5) und davon abgeleiteter Amide, die bei 180–200° einen glatten  $\alpha$ -Pyron- bzw.  $\alpha$ -Pyridonringschluß geben<sup>3)</sup>, erschien eine diesbezügliche Untersuchung an der Säure III und ihren entsprechenden Derivaten von Interesse. Dabei ergaben sich auffällige Unterschiede, die möglicherweise sterisch bedingt sind.

Sowohl die freie Säure III als auch ihr Amid und ihr Anilid waren unter keinen Umständen zu einer Dehydrochlorierung unter Bildung eines Heterocyclus zu bewegen. III ist wesentlich thermostabiler als die Perchlorpentadiensäure. Bei längerem Erhitzen werden nur undefinierbare Zersetzungsprodukte erhalten. Die Säureamide zersetzen sich etwa 10–15° oberhalb

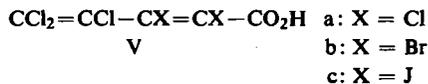
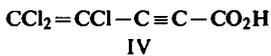
<sup>1)</sup> A. ROEDIG und H. J. BECKER, Chem. Ber. 89, 1726 [1956].

<sup>2)</sup> Eine ganz ähnliche Reaktion wurde kürzlich an Alkoholen vom Typus R-C≡C-CHOH-CH=CCl<sub>2</sub> beschrieben (M. JULIA und J. BULLOT, Bull. Soc. chim. France 1959, 1828).

<sup>3)</sup> A. ROEDIG und G. MÄRKL, Liebigs Ann. Chem. 636, 1 [1960].

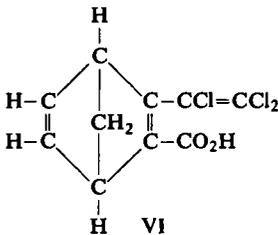
ihres Schmelzpunktes vollständig. Auch die Reaktion mit Oleum, die bei der Perchlorpentadiensäure ohne Schwierigkeit zum Perchlor-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) führt<sup>3)</sup>, läßt sich an der Säure III nicht verwirklichen.

Dagegen gelingt es leicht, schon mit verd. Natronlauge bei 70° ein Mol. Chlorwasserstoff abzuspalten. Im IR-Spektrum der so erhältlichen Trichlor-penten-(1)-in-(3)-säure-(5) (IV) gibt sich die Dreifachbindung durch eine scharfe Bande bei 2217/cm (4.51  $\mu$ ) zu erkennen. Die Säure IV ist thermisch ziemlich labil. Bereits wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes (90–92°) zersetzt sie sich rasch. Durch Anlagerung von Chlor, Brom und Jod sind die Diensäuren Va–c in glatter Reaktion zugänglich.



Das Chlorid der Säure IV, wegen seiner hohen Zersetzlichkeit nicht rein erhältlich, kann in roher Form in andere Säurederivate, wie z. B. das Anilid, übergeführt werden.

Die Dreifachbindung in IV besitzt dienophile Eigenschaften; jedoch sind Diels-Alder-Synthesen wegen der geringen Thermostabilität der Säure nur mit reaktiveren Dienkomponenten möglich<sup>4)</sup>. Hexachlorcyclopentadien ist z. B. nicht zur Reaktion zu bringen, wohl aber Cyclopentadien. Das Dienaddukt VI schmilzt bei 127° und ist bis ca. 180° thermisch stabil.



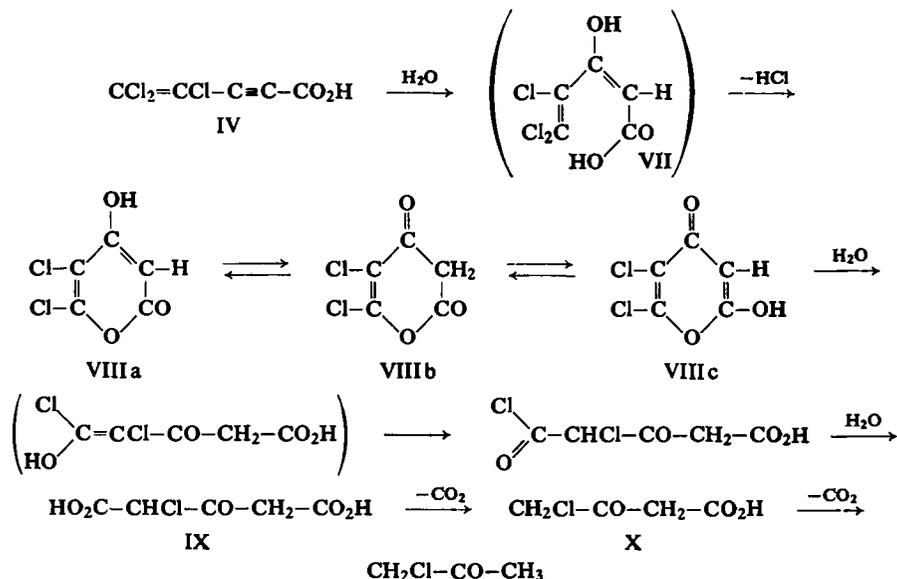
Ein bemerkenswertes Ergebnis brachte die Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf die Acetylsäure IV. Das farblose Reaktionsprodukt  $\text{C}_5\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_3$ , das bei ca. 145° unter Zersetzung schmilzt, zersetzt sich auch in reinstem Zustand innerhalb weniger Wochen. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer löslich, reagiert aber stark sauer und gibt mit Eisen(III)-chlorid eine kräftige Rotfärbung. Beim Erhitzen der wäßrigen Lösung spaltet sich oberhalb von 80° spontan Kohlendioxyd ab unter Bildung von Chloraceton, das als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon<sup>5)</sup> identifiziert werden konnte. Führt man die Hydrolyse vorsichtig durch kurzes Erhitzen auf 70–75° durch, so läßt sich durch sofortige Ätherextraktion ein weiteres Abbauprodukt  $\text{C}_4\text{H}_5\text{ClO}_3$  vom Schmp. 67–69° isolieren, das ebenfalls sauer reagiert und beim Erhitzen der wäßrigen Lösung weiter in Chloraceton und Kohlendioxyd zerfällt. Demnach muß es sich um die bisher unbekannte  $\gamma$ -Chlor-acetessigsäure (X) handeln. Tatsächlich ist dieselbe Säure auch durch vorsichtige Verseifung ihres von D. K. ALEXANDROW<sup>6)</sup> dargestellten Äthylesters erhältlich.

4) Die Trichlorvinylgruppe setzt den dienophilen Charakter einer Doppel- oder Dreifachbindung stark herab. Mit den früher beschriebenen Verbindungen  $\text{CCl}_2 = \text{CCl} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CCl} = \text{CCl}_2$  und  $\text{CCl}_2 = \text{CCl} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CCl} = \text{CCl}_2$  ist keinerlei Diensynthese durchführbar (A. ROEDIG und K. KLEPPE, Chem. Ber. 88, 733 [1955]), während das  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CCl} = \text{CCl}_2$  noch mit Cyclopentadien dienophil zu reagieren vermag (R. C. FREIDLINA, F. K. VELIČKO und A. B. BELJAVSKIJ, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1960, 452).

5) C. BÜLOW und F. SEIDEL, Liebigs Ann. Chem. 439, 49 [1924]; außerdem fällt die von E. MULDER (Ber. dtsh. chem. Ges. 5, 1009 [1872]) beschriebene Farbreaktion mit Kaliumcarbonat in wäßriger Lösung positiv aus.

6) Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 1022 [1913].

Diese Beobachtungen führten uns zwangsläufig zu der nachstehend formulierten Auffassung der Reaktionsabläufe. Demnach führt die Schwefelsäurebehandlung der Acetylsäure IV unter Wasseranlagerung primär zu der Hydroxysäure VII, die, selbst nicht faßbar, unter überraschend milden Bedingungen den von der Perchlorpentadiensäure her bekannten Pyronringschluß erfährt. Das im Sinne der Formeln VIII a—c tautomer aufzufassende Dichlor-pyronon wird durch Wasser, Äthanol und Amine in ganz ähnlicher Weise abgebaut, wie die vor einigen Jahren von H. SCHULTE und A. YERSIN<sup>7)</sup> aus Malonylchlorid erhaltene Chlor-pyronon-carbonsäure und zeigt wie diese die für gewisse Hydroxypyronen charakteristische Ligninreaktion nach R. MALACHOWSKI<sup>8)</sup>.



Die als Zwischenprodukt des hydrolytischen Abbaus angenommene Chloraceton-dicarbonensäure (IX) ist als solche nicht in Substanz faßbar. Indessen gelingt es bei der Einwirkung von ätherischer Anilinlösung auf VIII ohne weiteres, IX als Dianilid abzufangen. Aus diesem läßt sich das Chloratom leicht unter Bildung des bekannten Aceton-dicarbonensäure-dianilids<sup>9)</sup> reduktiv entfernen.

Im IR-Spektrum des Pyronons VIII, im festen Zustand in Kaliumbromid aufgenommen, treten charakteristische Banden bei 2890/cm (3.46  $\mu$ ), 2695/cm (3.71  $\mu$ ) und 2525/cm (3.96  $\mu$ ) auf. Die Carbonylschwingung bei 1678/cm (5.96  $\mu$ ) ist ins Langwellige verschoben. Diese Befunde deuten auf ein stark zwischenmolekular chelatisiertes Enol hin. Eine Entscheidung darüber, ob nun das  $\alpha$ -Pyron VIII a oder das  $\gamma$ -Pyron VIII c vorliegt, ist aber nicht möglich, weil die gegensätzlichen Einflüsse der Halogensub-

<sup>7)</sup> Chem. Ber. 89, 714 [1956].

<sup>8)</sup> Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] 6, 27 [1926]; C. 1926 II, 2907.

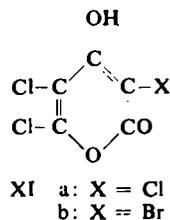
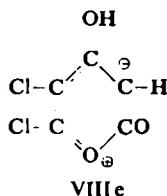
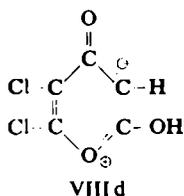
<sup>9)</sup> E. BESTHORN und E. GARBEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 3443 [1900]; R. KAUSHAL, J. Indian chem. Soc. 20, 127 [1943].

stitution und der intermolekularen Chelatisierung auf die Carbonylschwingung nicht abschätzbar sind.

Auch die chemischen Untersuchungen, die wir an dem Hydroxypyron VIII vorgenommen haben, sprechen ganz dafür, daß die Dicarboxylform VIII b im Tautomerengleichgewicht wenig begünstigt ist. Die Verbindung läßt sich in Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder Bortrifluorid-diäthyläther nicht mit Aldehyden kondensieren, kuppelt aber leicht mit Diazoniumsalzen bereits in stark saurem Medium.

Nach der Methode von S. HÜNIG und O. BOES<sup>10)</sup>, die wir kürzlich zu weiteren Aktivitätsvergleichen herangezogen haben<sup>11)</sup>, ergibt sich unter den dort angeführten Standardbedingungen für die Kupplungsreaktion mit Benzoldiazoniumfluoroborat ein Grenz-pH-Wert < 1.

Ob in dem Kupplungsprodukt mit Benzoldiazoniumsulfat, das im Gegensatz zu VIII gegen thermische und hydrolytische Einflüsse sehr stabil ist, eine Azoverbindung oder ein Phenylhydrazon vorliegt, läßt sich durch das IR-Spektrum, das wir aufgenommen haben, nicht entscheiden. Kupplungsprodukte vergleichbarer Pyronone, bei denen diese Frage ebenfalls ungeklärt ist, sind mehrfach beschrieben worden, so vom 3-Hydroxy-pyron-(4) (Pyromekonsäure)<sup>12)</sup> und vom 4-Hydroxy-6-methyl-pyron-(2) (Triacetsäurelacton)<sup>13)</sup>. Letzteres soll 100-proz. als Enol vorliegen<sup>14)</sup>, was auch für unsere Verbindung zuzutreffen scheint. Eine exakte Aussage darüber ist allerdings nicht möglich. Die Bromtitration von VIII in alkoholischer Lösung nach K. H. MEYER ergab Werte, die 100% Enol bei weitem übersteigen. Dies ist bei *trans*-fixierten  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen in hydroxylgruppenhaltigen Lösungsmitteln häufig beobachtet und durch die ebenfalls rasche Enolisierung des gebildeten Monobromketons erklärt worden<sup>15)</sup>. In Chloroformlösung ist nur ein Wasserstoffatom durch Brom substituierbar. Azokupplung und Halogenierung könnten auch als direkte elektrophile Substitutionen eines mesomeriestabilisierten Enols im Sinne der jeweiligen Grenzformeln VIII d und VIII e für die  $\gamma$ - bzw.  $\alpha$ -Pyronform erklärt werden.



Während sich die Bromierung von VIII glatt bewerkstelligen läßt, bewirkt elementares Chlor selbst unterhalb von  $-10^\circ$  eine vollständige Zersetzung. Wohl aber führt die dosierte Chlorierung mit Phenyljodidchlorid recht gut zum Ziele. Die Einführung

<sup>10)</sup> Liebigs Ann. Chem. **579**, 28 [1953].

<sup>11)</sup> A. ROEDIG und H. ZIEGLER, Chem. Ber. **94**, 1800 [1961].

<sup>12)</sup> A. PERATONER, Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. [5] **11**, 1, 246 [1902]; C. **1902** I, 1108.

<sup>13)</sup> A. TAMBURELLO und E. CARAPPELLE, Gazz. chim. ital. **37**, 1, 565 [1907]; A. TAMBURELLO, (Privatdruck) C. **1905** I, 348; H. KRZIKALLA und B. EISTERT, Dtsch. Reichs-Pat. 603 835; Friedländer **21**, 954 [1937].

<sup>14)</sup> F. ARNDT und S. AVAN, Chem. Ber. **84**, 343 [1951].

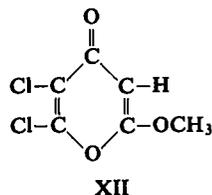
<sup>15)</sup> B. EISTERT und W. REISS, Chem. Ber. **87**, 92 [1954]; B. EISTERT und F. GEISS, ebenda **94**, 929 [1961], dort weitere Literatur.

des dritten Halogenatoms hat eine erhebliche Stabilisierung des Moleküls zur Folge. XIa und XIb sind unzersetzt im Hochvakuum sublimierbar und werden von Wasser viel schwieriger hydrolysiert als VIII. Als Endprodukte der Hydrolyse wurden dem Abbau von VIII entsprechend aus XIa 1.3-Dichlor-propanon-(2) und aus XIb 3-Chlor-1-brom-propanon-(2) in Form ihrer 2.4-Dinitro-phenylhydrazone erfaßt.

Das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon des 1.3-Dichlor-propanons war bekannt<sup>16)</sup>. Das des 3-Chlor-1-brom-propanons wurde zum Vergleich aus dem Keton selbst hergestellt. Es ist schwer rein zu bekommen, weil das Keton bei der Destillation eine teilweise Disproportionierung zu 1.3-Dichlor- und 1.3-Dibrom-propanon erfährt<sup>17)</sup>.

Die IR-Spektren von XIa und XIb (in Kaliumbromid) sind sehr ähnlich. Beide Stoffe zeigen eine ausgeprägte OH-Bande bei 3125/cm (3.20  $\mu$ ), die auf eine intermolekulare Chelatisierung hinweist. Gegenüber VIII tritt dieser Effekt allerdings weniger in Erscheinung, wie die geringere Bandenzahl im Bereich von 2500–3400/cm (3–4  $\mu$ ) beweist. Da außer den Carbonylbanden bei 1715/cm (5.83  $\mu$ ) in XIa und 1709/cm (5.85  $\mu$ ) in XIb jeweils noch eine schwache Vorbande bei 1835/cm (5.45  $\mu$ ) bzw. 1802/cm (5.55  $\mu$ ) erkennbar ist, muß man annehmen, daß beide Hydroxypyrone geringe Beimengungen ihrer Dicarboxylformen enthalten. In kalt gesättigter Chloroformlösung zeigt das IR-Spektrum von XIb (gemessen in 0.50 mm Schichtdicke in Kompensation) nur noch eine sehr schwache Absorption im OH-Valenzschwingungsbereich, während die CO-Bande ins Kurzwellige (1739/cm (5.75  $\mu$ )) verschoben ist. Die Substanz liegt also überwiegend in der Dicarboxylform vor.

Eine Entscheidung zwischen der  $\alpha$ - und der  $\gamma$ -Pyronstruktur läßt sich nach ARNDT und AVAN<sup>14)</sup> mit kalter konz. Salzsäure treffen, da nur die  $\gamma$ -Pyrone eine genügend hohe Basizität besitzen, um Säuren zu binden<sup>18)</sup>. Sowohl VIII als auch XIa und XIb sind weder mit konz. Salzsäure noch mit Chlorwasserstoff in Äther zu einer Salzbildung zu bewegen. Dagegen löst sich der aus VIII mit Diazomethan erhaltliche Methyläther in konz. Salzsäure augenblicklich auf und wird beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder abgeschieden. In ihm muß also das  $\gamma$ -Pyronderivat XII vorliegen, während sich aus diesen Vergleichen für die festen Pyrone mit freier Hydroxygruppe die  $\alpha$ -Pyronstrukturen VIIIa, XIa und XIb ergeben. Selbstverständlich ist damit die Tautomerie VIIIa  $\rightleftharpoons$  VIIIb  $\rightleftharpoons$  VIIIc in Lösungen nicht ausgeschlossen, wie ja schon die Bildung von XII aus VIII beweist. Die Verhältnisse sind genau die gleichen wie beim Triacetsäurelacton, das im kristallisierten Zustand ebenfalls die Struktur eines 4-Hydroxy-pyrone-(2) besitzt<sup>14, 19)</sup>, sich aber von dem Dichlorderivat VIII sehr charakteristisch durch seine Wasserbeständigkeit unterscheidet.



Wir danken dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die finanzielle Förderung unserer Untersuchungen und den FARBENFABRIKEN BAYER AG., Werk Leverkusen, für die kostenlose

16) G. D. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2720 [1953].

17) Z. BANKOWSKA, Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] **33**, 1039 [1959].

18) L. F. CAVALIERI, Chem. Reviews **41**, 559, 565 [1947].

19) Siehe auch: F. DALLACKER, P. KRATZER und M. LIPP, Liebigs Ann. Chem. **643**, 97 [1961].

Überlassung zahlreicher Chemikalien. — Herrn Priv.-Doz. Dr. E. FAHR, Würzburg, sind wir für wertvolle Hilfe bei der Aufnahme und Auswertung der IR-Spektren sehr verbunden.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*3H-Tetrachlor-pentadien-(1.3)-säure-(5) (III)*: 130 g I<sup>1)</sup> werden mit 300 ccm konz. Schwefelsäure unter Rühren auf 110° erhitzt, wobei die anfängliche Rotfärbung rasch in ein tiefes Olivbraun übergeht. Man rührt etwa 1 Stde. weiter, bis kaum noch Chlorwasserstoff entweicht. Das erkaltete Reaktionsgemisch gießt man unter möglichst intensiver Außenkühlung auf wenig Eis. Nach mehrstdg. Stehenlassen im Eisbad wird das Produkt scharf abgesaugt und im Vakuumexsikkator getrocknet. Das Rohprodukt wird aus Benzin (Sdp. 80—100°) umkristallisiert. Ausb. 86 g (81.5%) vom Schmp. 98—100°. Die weitere Reinigung erfolgt am besten durch Sublimation bei 0.2 Torr und 100° Badtemp. Die reine Substanz schmilzt bei 106°.

*Chlorid der Säure III*: 36 g Säure III werden mit 32 g PCl<sub>5</sub> vermischt, wobei sich die Masse nach kurzer Zeit verflüssigt. Man erhitzt noch 30 Min. unter Rückfluß und destilliert. Ausb. 32.5 g (77%) gelbliche, stechend riechende Flüssigkeit vom Sdp.<sub>14</sub> 118°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5933.

*Amid der Säure III*: 5.5 g Säurechlorid läßt man unter starker Kühlung mit Eis/Kochsalz und unter kräftigem Rühren in 100 ccm konz. Ammoniak eintropfen. Das sofort ausfallende Amid wird nach einiger Zeit abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Rohausb. 4 g (75%). Schmp. der farblosen Kristalle nach mehrmaliger Umkristallisation aus Benzin (Sdp. 110—150°): 131.5—132°.

C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>NO (234.9) Ber. C 25.56 H 1.29 N 5.96 Gef. C 25.67 H 1.45 N 6.07

*Anilid der Säure III*: Einer auf -10° abgekühlten Lösung von 11 g Säurechlorid in 75 ccm trockenem Chloroform läßt man unter kräftigem Rühren 9.3 g Anilin unterhalb von +5° zutropfen, saugt vom ausgeschiedenen Anilin-hydrochlorid ab, schüttelt die Lösung einige Male mit verd. Salzsäure aus und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Chloroforms erstarrt das gelbliche Öl beim Anreiben sofort zu einem Kristallbrei. Farblose Nadeln (aus Benzin, Sdp. 50—70°). Ausb. 6.9 g (51%) vom Schmp. 127.5—128°.

C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>4</sub>NO (311.0) Ber. C 42.48 H 2.28 N 4.50 Gef. C 42.38 H 2.46 N 4.62

*Trichlor-penten-(1)-in-(3)-säure-(5) (IV)*: 10 g Säure III werden mit 60 ccm 2n NaOH 3 Min. auf 70—75° erhitzt, nicht länger, um die Bildung von Zersetzungsprodukten zu vermeiden. Danach wird rasch auf ca. 20° abgekühlt und das Reaktionsgemisch so lange mit überschüss. konz. Salzsäure gerührt, bis das anfangs ausgeschiedene Öl vollständig kristallin geworden ist. Die Säure wird abgesaugt und mit wenig verd. Salzsäure gewaschen. Nach dem Trocknen im Exsikkator wird die bereits fast farblose Substanz aus Benzin (Sdp. 80—100°) umkristallisiert und dann bei 85—90° Badtemp. unter 0.01 Torr sublimiert. Schmp. 90—92°; Rohausb. 8 g (95%).

C<sub>5</sub>HCl<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (199.4) Ber. C 30.11 H 0.50 Cl 53.34 Gef. C 29.71 H 0.64 Cl 52.86

*Anilid der Säure IV*: 2 g Säure IV werden mit 5 ccm Thionylchlorid 3 Stdn. unter Rückfluß eben zum Sieden erhitzt, wobei sich die Lösung unter schwacher Chlorwasserstoffentwicklung allmählich dunkel färbt. Nach dreitägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur wird das überschüssige Thionylchlorid i. Vak. bei 50° abgezogen und der Rückstand in 100 ccm Äther auf -10° abgekühlt. Man gibt nun 2 g Anilin in 50 ccm Äther tropfenweise zu und rührt noch einige Stdn. bei Raumtemperatur. Die Ätherlösung wird mehrmals mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdampfen des

Äthers i. Vak. bleibt ein Öl zurück, das bald zu einer tiefbraunen, glasigen Masse erstarrt. Diese wird fein gepulvert und mit siedendem Benzin (Sdp. 80–100°) extrahiert. Die vereinigten Auszüge werden auf etwa die Hälfte ihres Volumens eingengt und die beim Abkühlen ausfallenden hellbraunen Nadeln mehrmals aus Essigester, dem etwas Petroläther zugesetzt ist, umkristallisiert. Schmp. 139–140° (Zers.); Rohausb. 0.48 g (17.5%).

$C_{11}H_6Cl_3NO$  (274.5) Ber. C 48.13 H 2.20 Cl 38.74 N 5.10  
Gef. C 48.18 H 2.32 Cl 39.55 N 5.39

*Perchlor-pentadien-(1.3)-säure-(5) (Va)*: In 0.6 g Säure IV in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff wird unter Belichtung mit einer 500-Watt-Lampe 5 Stdn. lang bei Siedetemp. Chlor eingeleitet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bleiben farblose Kristalle zurück, die durch Umkristallisation aus Benzin (Sdp. 110–150°) von einer höher schmelzenden Verunreinigung abgetrennt werden. Ausb. 450 mg (55%) vom Schmp. 121–123°. Der Misch-Schmp. mit Perchlorpentadiensäure anderer Herkunft<sup>3)</sup> ist nicht erniedrigt.

*1.1.2-Trichlor-3.4-dibrom-pentadien-(1.3)-säure-(5) (Vb)*: 0.5 g Säure IV werden in 10 ccm Chloroform allmählich mit einer Lösung von 1 ccm Brom in 10 ccm Chloroform versetzt, bis in der Siedehitze keine Entfärbung mehr eintritt. Nach 1/2 stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird die Lösung i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird bei 120–123° Badtemp. unter 0.1 Torr sublimiert und anschließend aus Benzin (Sdp. 50–70°) umkristallisiert. Die blaßgrün schimmernden Kristalle schmelzen bei 134–135° nach vorheriger Sinterung oberhalb von 115°. Rohausb. 0.78 g (86%).

$C_5HBr_2Cl_3O_2$  (359.3) Ber. C 16.72 H 0.28 Br + Cl 74.09  
Gef. C 16.89 H 0.52 Br + Cl 73.31

*1.1.2-Trichlor-3.4-dijod-pentadien-(1.3)-säure-(5) (Vc)*: 0.5 g Säure IV werden mit 0.61 g Jod in 15 ccm Chloroform unter Belichtung mit einer 500-Watt-Lampe 14 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels scheiden sich gelbbraune, nicht sublimierbare Kristalle ab. Aus Benzin (Sdp. 50–70°) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 138 bis 139° nach vorheriger Sinterung. Die Substanz spaltet oberhalb des Schmp. und in höher siedendem Benzin sehr leicht Jod ab. Rohausb. 1 g (88%).

$C_5HCl_3J_2O_2$  (453.3) Ber. C 13.24 H 0.22 Cl + J 79.48  
Gef. C 13.61 H 0.67 Cl + J 78.64

*2-Trichlorvinyl-bicyclo-[2.2.1]-heptadien-(2.5)-carbonsäure-(3) (VI)*: 2 g Säure IV und 0.6 g frisch dest. Cyclopentadien werden mit 2 ccm Toluol und einigen Körnchen Hydrochinon im Laufe von 1/2 Stde. auf 85° erhitzt und weitere 15 Min. auf dieser Temp. gehalten. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. erstarrt das braune Öl über Nacht im Kühlschrank und kann dann auf Ton abgepreßt werden. Rohausb. 2.5 g (98%). Nach Sublimation bei 115–120° Badtemp. unter 0.01 Torr und mehrmaliger Umkristallisation aus Benzin (Sdp. 90 bis 110°) schmelzen die farblosen Kristalle bei 126–127°.

$C_{10}H_7Cl_3O_2$  (265.5) Ber. C 45.23 H 2.65 Cl 40.06 Gef. C 45.45 H 2.63 Cl 39.82

*5.6-Dichlor-4-hydroxy-pyron-(2) (VIIIa)*: 10 g Säure IV werden mit 25 ccm konz. Schwefelsäure unter gelegentlichem Umschütteln 24–30 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Die homogene Mischung wird auf Eis gegossen, der ausfallende Kristallbrei scharf abgesaugt, mit eiskalter verd. Salzsäure gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Das Rohprodukt (79 g [87%]) kann für die nachfolgenden Reaktionen verwendet werden. Zur weiteren Reinigung wird es mehrmals aus sehr wenig wasserfreiem Aceton umkristallisiert, was aber sehr verlustreich ist. Schmp. 145–147.5° (Zers.). Die farblosen Kristalle sind unter Luft- und Feuchtigkeitsschluß einige Wochen unzersetzt haltbar.

$C_5H_2Cl_2O_3$  (181.0) Ber. C 33.18 H 1.11 Cl 39.19 Gef. C 33.12 H 1.24 Cl 39.34

*Abbau des Hydroxypyrons VIIIa zu Chloraceton:* 2 g rohes VIIIa werden mit 5 ccm Wasser so lange auf 80° erhitzt, bis keine CO<sub>2</sub>-Entwicklung mehr zu beobachten ist. Nach dem Abkühlen der stark tränenreizenden Lösung filtriert man von harzigen Nebenprodukten ab und läßt das Filtrat langsam und unter starkem Rühren in etwa 700 ccm einer kalt gesätt., 2*n* salzsaurer Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin eintropfen. Aus der anfänglich trüben Lösung fällt nach kurzer Zeit das gelbe Chloraceton-2,4-dinitro-phenylhydrazon aus. Rohausb. 1.9 g (63%). Schmp. der goldgelben Nadeln nach mehrmaligem Umkristallisieren aus 96-proz. Äthanol: 121—122°. Der Lit.-Schmp. 124—125°<sup>5)</sup> konnte durch keine Reinigungsoperation erreicht werden.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (272.7) Ber. C 39.63 H 3.33 Cl 13.02 N 20.55  
Gef. C 39.95 H 3.32 Cl 12.37 N 20.39

*γ-Chlor-acetessigsäure (X)*

a) *durch Abbau des Hydroxypyrons VIIIa:* 1.8 g rohes VIIIa werden in 10—15 ccm Wasser kurz auf 70—75° erhitzt, wobei sich spontan Kohlendioxyd abspaltet. Die Lösung wird 28—30 Stdn. im Flüssigkeitsextraktor mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft. Das gelbbraune Öl erstarrt beim Anreiben schnell zu derben Kristallen, denen ein stechender, zu Tränen reizender Geruch anhaftet (Chloraceton!). Rohausb. 0.67 g (49%). Nach dem Abpressen auf Ton und mehrmaliger Sublimation bei 55—58° Badtemp. unter 0.001 Torr schmelzen die farblosen Kristalle bei 67—69°. Die Substanz ist unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß einige Wochen unzersetzt haltbar.

C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>ClO<sub>3</sub> (136.5) Ber. C 35.19 H 3.69 Cl 25.97 Gef. C 35.46 H 3.73 Cl 25.97

b) *aus ihrem Äthylester:* 1 g reiner *γ-Chlor-acetessigeste*r vom Sdp.<sub>11</sub> 101°<sup>6)</sup> wird mit 15 ccm 2*n* HCl 45 Stdn. bei Raumtemp. kräftig gerührt. Das homogene, noch esterartig riechende Rohprodukt wird 6 Stdn. lang mit Äther extrahiert und wie zuvor gereinigt. Ausb. 0.38 g (46%) vom Schmp. 66—69°. Der Misch-Schmp. mit der Säure aus VIIIa ist nicht erniedrigt.

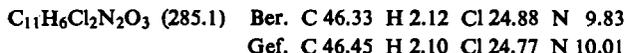
*Abbau des Hydroxypyrons VIIIa zu Chloraceton-dicarbonensäure-dianilid:* 0.6 g rohes VIIIa werden mit 1 g Anilin (Molverhältnis 1 : 3.2) in 30 ccm Äther 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, wobei sich bereits im Anfang große Mengen Anilin-hydrochlorid abscheiden. Das Reaktionsgemisch wird in 2*n* HCl eingegossen, ausgeäthert, mehrere Male mit 2*n* HCl und mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach vorsichtigem Abdampfen des Äthers i. Vak. bleiben fast farblose Kristalle zurück, die sich bereits beim Erwärmen in Äthanol oder Aceton zersetzen. Rohausb. 1 g (91%). Durch fraktionierte Fällung aus Acetonlösung mit Petroläther erhält man derbe, farblose Nadeln vom Schmp. 141.5—142° (Zers.).

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (330.8) Ber. C 61.72 H 4.57 Cl 10.72 Gef. C 62.02 H 4.51 Cl 10.59

*Reduktion von IX-Dianilid zu Aceton-dicarbonensäure-dianilid:* 0.3 g IX-Dianilid werden mit 0.2 g Zinkstaub in 20 ccm Eisessig 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Man dekantiert die heiße Lösung vom nicht umgesetzten Zink ab und gibt nach dem Erkalten 80 ccm Wasser hinzu. Aus der anfangs trüben Lösung flockt im Verlaufe von 10 Min. ein voluminöser, nahezu farbloser Niederschlag aus, der nach 1stdg. Stehenlassen im Eisbad abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen wird. Schmp. nach mehrmaliger Umkristallisation aus Methanol: 152—153° (Lit.<sup>9)</sup>: 153—154°); Ausb. 90 mg (33.5%).

*Kupplung von VIIIa mit Benzoldiazoniumsulfat:* Zu 1 g Anilin in 5 ccm Wasser und 1 ccm konz. Schwefelsäure läßt man bei 0° 0.73 g Natriumnitrit in 3 ccm Wasser unter kräftigem Rühren zutropfen. Diese Diazoniumsalzlösung wird allmählich zu 2 g rohem VIIIa in 40 ccm eines Aceton/Wasser-Gemisches (1 : 1) zugegeben. Anschließend wird unter weiterem

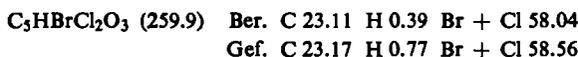
Rühren tropfenweise mit 2 *n* Natriumacetat versetzt, bis keine Nachfällung mehr eintritt. Nach 1 Stde. wird der dunkelweinrote Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Rohausb. 2.45 g (78%). Zur Trennung von alkohollöslichen Nebenprodukten erhitzt man das Rohprodukt in wenig Methanol auf 50°, kühlt auf -10° ab und saugt den nun hellgelben Niederschlag rasch ab. Hellbraune Blättchen aus Eisessig oder goldgelbe, lange Nadeln aus Aceton, Schmp. 197°



3.5.6-Trichlor-4-hydroxy-pyron-(2) (XIa): 1 g rohes VIIIa und 1.52 g Phenyljodidchlorid werden in 120 ccm trockenem Chloroform 4 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß und Rückfluß erhitzt. Nach weiterem 2tägigem Aufbewahren bei Raumtemp. dampft man das Lösungsmittel i. Vak. vorsichtig ein, versetzt den Kristallbrei mit wenigen ccm Petroläther, kühlt auf 0° und saugt rasch ab. Rohausb. 0.7 g (59%). Die farblosen Kristalle sind bei 120° Badtemp. unter 0.01 Torr sublimierbar. Die Umkristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff ist mit geringfügiger Zers. verbunden. Analysenrein erhält man die Substanz durch Umfällen aus Essigesterlösung mit Petroläther. Schmp. 163.5–165° nach vorheriger Dunkelfärbung und Sinterung ab 158°.



5.6-Dichlor-3-brom-4-hydroxy-pyron-(2) (XIb): 0.5 g rohes VIIIa werden in 50 ccm trockenem Chloroform unter Rühren bei Raumtemp. so lange mit einer Lösung von 0.4 g Brom in 10 ccm Chloroform versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintritt. Man rührt noch 1 Stde., dampft dann das Lösungsmittel i. Vak. ab und sublimiert das trockene Rohprodukt bei 95–100° Badtemp. unter 0.005 Torr. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus viel Tetrachlorkohlenstoff schmelzen die farblosen Kristalle bei 155–156° (Zers.). Rohausb. 0.68 g (95%).



Abbau des Hydroxypyrons XIa zu 1.3-Dichlor-propanon-(2): 0.42 g XIa werden mit 10 ccm Wasser auf etwa 80° erhitzt, wobei vollständige Lösung ohne nennenswerte CO<sub>2</sub>-Entwicklung zu beobachten ist. Man rührt die Lösung über Nacht mit 180 ccm einer gesätt. Lösung von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in 2 *n* HCl. Nach dem Abkühlen auf -5° saugt man den orangefarbenen Niederschlag ab, wäscht mit wenig Wasser und trocknet im Vakuumexsikkator. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol oder Umfällen aus Essigesterlösung mit Petroläther schmilzt die Substanz bei 127–128°. Der Lit.-Schmp. von 132–133°<sup>16)</sup> konnte nicht erreicht werden. Rohausb. 0.53 g (88.5%).

Abbau des Hydroxypyrons XIb zu 3-Chlor-1-brom-propanon-(2): 0.5 g XIb werden bei 80° mit 5 ccm Wasser und 100 ccm 2.4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung wie zuvor behandelt. Rohausb. 0.45 g (66.5%). Zur Reinigung fällt man die Substanz aus Acetonlösung mit Petroläther um, wobei nicht über 35–40° erwärmt werden darf. Schmp. 120.5–121.5°. Das Produkt ist nur wenige Wochen unverändert haltbar.



3-Chlor-1-brom-propanon-(2) aus Chloressigsäurebromid mit Diazomethan: Die Literaturvorschrift<sup>20)</sup> wurde verbessert: Der berechneten Menge äther. Diazomethan läßt man unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren 31 g Chloressigsäurebromid in 60 ccm absol. Äther zutropfen. Anschließend bleibt das Reaktionsgemisch mit 100 ccm einer gesätt. äther. Bromwasserstoff-Lösung bis zur Beendigung der N<sub>2</sub>-Entwicklung stehen, worauf der Äther abdestilliert

und das Rohprodukt zweimal rektifiziert wird. Ausb. 12 g (36%) vom Sdp. 177–180° (Lit. <sup>20)</sup>: 177–180°).

*2.4-Dinitro-phenylhydrazon*: 3.5 g *3-Chlor-1-brom-propanon-(2)* in 50 ccm Äthanol läßt man einer Lösung von 3.5 g *2.4-Dinitro-phenylhydrazin* in 70 ccm konz. Schwefelsäure und 100 ccm 96-proz. Äthanol unter Rühren zutropfen, rührt weitere 2 Stdn. und vervollständigt die Ausfällung durch Zugabe von 80 ccm Wasser. Der orangefarbene Niederschlag wird in warmem Essigester gelöst und nach dem Filtrieren und Einengen mit Petroläther wieder ausgefällt. Schmp. 108–115°. Die weitere Reinigung erfolgt durch fraktioniertes Umfällen aus Acetonlösung mit Petroläther, worauf die Hauptmenge bei 116–119° schmilzt. Der Misch-Schmp. mit dem aus XIb dargestellten Dinitrophenylhydrazon zeigt keine weitere Depression.

*5.6-Dichlor-2-methoxy-pyron-(4) (XII)*: 1 g *VIIIa* wird in 20 ccm absol. Äther unter Umschütteln so lange mit äther. *Diazomethan* versetzt, bis keine Gasentwicklung mehr auftritt. Nach 24 Stdn. wird die Ätherlösung eingeeengt, bis die Kristallabscheidung beginnt. Rohausb. 1.05 g (97%). Farbl. Nadeln vom Schmp. 123–124° (aus Wasser).

$C_6H_4Cl_2O_3$  (195.0) Ber. C 36.94 H 2.07 Cl 36.37 Gef. C 36.95 H 2.15 Cl 35.66

<sup>20)</sup> W. POLACZKOWA und Z. BANKOWSKA, Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] 30, 119 [1956]; C. 1958, 5048.