

ALFRED ROEDIG, GOTTFRIED MÄRKL und MARTIN SCHLOSSER

Die intramolekulare Silbersalz-Halogenreaktion der Perchlorpentadien-(1.3)-säure-(5)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

(Eingegangen am 7. April 1962)

Die Einwirkung von Halogenen auf das Silbersalz der Perchlorpentadiensäure führt zu perhalogenierten γ -Lactonen. Deren Konstitution wird bewiesen und ihre Bildung durch den Nachbargruppeneffekt innerhalb eines Zwischenradikals erklärt.

Um eine Klärung verschiedener unerwarteter Reaktionsabläufe herbeiführen zu können, denen wir an Derivaten der Perchlorpentadien-(1.3)-säure-(5) (I) begegnet waren¹⁾, benötigten wir eine ¹⁴C-5-indizierte Säure und eine einwandfreie Methode zu ihrer Decarboxylierung.



Auf der Suche nach einem geeigneten Verfahren haben wir uns unter anderem mit dem Hunsdiecker-Abbau von I beschäftigt. Behandelt man das Silbersalz von I in üblicher Weise mit Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung, so beobachtet man trotz alsbaldiger Abscheidung von Silberbromid fast keine CO₂-Entwicklung. Das ölige Reaktionsprodukt zeigt im UV-Spektrum zwei charakteristische Banden ($\lambda_{\text{max}_1} = 243 \text{ m}\mu$ und $\lambda_{\text{max}_2} = 303 \text{ m}\mu$).

Durch wiederholte Destillation läßt sich daraus eine Verbindung C₅BrCl₅O₂ isolieren, deren UV-Spektrum nur noch das Maximum bei 243 m μ aufweist.

Da lediglich ein Silberatom durch ein Bromatom ersetzt wurde, könnte das Acylhypobromit II vorliegen. Dies ist jedoch selbst in Anbetracht der Stabilisierungseffekte, welche die Perchlorsubstitution auf labile Bindungssysteme ausübt, äußerst unwahrscheinlich. Acylhypochlorite und -bromite haben sich bisher niemals isolieren lassen²⁾. In Substanz bekannt sind nur einige Perfluoracylhypofluorite³⁾. Das C₅BrCl₅O₂, das bis 180° stabil ist, kann nur durch eine Isomerisierung von intermediär auftretendem II entstanden sein.

Wir vermuteten zuerst das δ -Lacton III, weil sich die Säure I bei thermischer Behandlung in entsprechender Weise zum Perchlor-pyron-(2) (IV) cyclisieren läßt⁴⁾. Durch Behandlung mit Aluminium in Äther oder durch Erhitzen auf 220–230° wird das Isomerisierungsprodukt von II leicht dehalogeniert. Das so erhältliche C₅Cl₄O₂

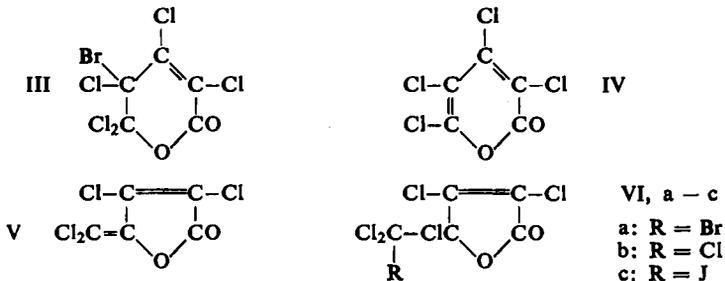
¹⁾ A. ROEDIG, G. MÄRKL und S. SCHOEDEL, *Angew. Chem.* **69**, 240 [1957]; A. ROEDIG und G. MÄRKL, *Angew. Chem.* **73**, 544 [1961].

²⁾ Die Existenz von Acetylhypochlorit in Lösungen wurde spektroskopisch nachgewiesen (M. ANBAR und J. DOSTROVSKI, *J. chem. Soc. [London]* **1954**, 1105).

³⁾ G. H. CADY und B. KELLOGG, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 2501 [1953]; A. MENEFFEE und G. H. CADY, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 2020 [1954].

⁴⁾ A. ROEDIG und G. MÄRKL, *Liebigs Ann. Chem.* **636**, 1 [1960].

besitzt den Schmp. 70--71° und ist somit nicht mit IV, sondern mit dem kürzlich in seiner Konstitution aufgeklärten Perchlor-protoanemonin (V) identisch. Das Produkt der Silbersalz-Bromreaktion muß also das Lacton VIa sein.



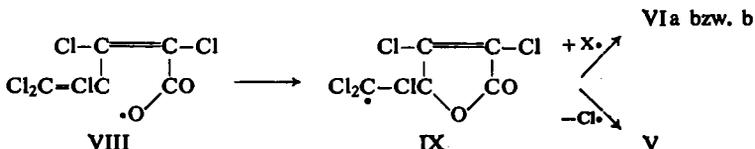
Die Einwirkung von Chlor und Jod auf das Silbersalz von I führt zu ganz ähnlichen Resultaten. Mit Chlor entsteht hauptsächlich das von TH. ZINCKE und H. v. LOHR⁵⁾ beschriebene flüssige $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}_2$, das sich mit Aluminium ebenfalls zu V dehalogenieren läßt, so daß in ihm, wie früher schon vermutet⁴⁾, das Olid VIb vorliegen muß. Dieses ist auch aus VIa durch Chlorbehandlung zugänglich. Bei der Umsetzung des Silbersalzes mit Jod ist VIc nicht faßbar. Es entsteht direkt V.

Das Polychlorbromlacton VIa verhält sich Salzsäure und Ammoniak gegenüber genau so wie das Zinckesche $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}_2$, indem sich der Ring zu einer ungesättigten γ -Ketosäure VIIa bzw. zu deren Amid VIIb öffnet.



Die Penten-(2)-olide-(4.1) VIa und VIb erweisen sich im IR-Spektrum (gemessen in kapillarer Schichtdicke) zwischen 5000 und 834/cm (2--12 μ) als völlig identisch. Erst im Bereich der C-Hal-Deformationsschwingungen unterhalb von 834/cm (oberhalb von 12 μ) treten Abweichungen auf. Die Carbonylbande liegt in beiden Verbindungen bei 1815/cm (5.51 μ), also erwartungsgemäß etwas kürzerwellig als im Perchlor-protoanemonin (V) (1786/cm = 5.60 μ).

Über den Mechanismus der Silbersalz-Halogenreaktion liegen zahlreiche Untersuchungen vor, die sämtlich für eine intermediäre Bildung thermisch labiler Acylhypohalogenite und einen radikalischen Ablauf sprechen⁶⁾. In unserem Fall ist daher anzunehmen, daß sich das als normale Zwischenstufe auftretende O-Radikal VIII der Decarboxylierung durch Ringschluß zu dem C-Radikal IX entzieht, das sich entweder durch Aufnahme eines Halogenatoms (X = Br bzw. Cl) oder durch Abspaltung eines Chloratoms stabilisiert.



⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 2219 [1892].

⁶⁾ Literaturübersicht bei A. ROEDIG in Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. V/4, S. 488, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960.

Auf den gleichzeitigen Ablauf der Eliminierungsreaktion IX→V weist unzweideutig das UV-Maximum bei 303 m μ in rohem, nicht destilliertem VIa bzw. VIb hin, welches dem Lacton V zukommt. Wie sich aus der Intensität der UV-Absorptionsbanden im Rohprodukt der Silbersalz-Halogenreaktion im Vergleich zu der der reinen Stoffe V, VIa und VIb ableiten läßt, wird der Nebenweg IX→V mit Brom zu etwa 9 Mol-% und mit Chlor zu etwa 13 Mol-% beschritten. In dem Produkt der Silbersalz-Chlorreaktion gelingt es nicht, die Bande bei 303 m μ durch Hochvakuumdestillation vollständig zu beseitigen. Durch Nachchlorierung ist reines VIb jedoch ohne Schwierigkeit erhältlich.

Daß sich intermediär auftretende Acylhypohalogenite an Doppelbindungen von Olefinen addieren, ist seit langem bekannt⁷⁾. Die intramolekulare, zu halogenierten Lactonen führende Variante ist bisher nur an Doppelbindungen beobachtet worden, die ohnehin zur Bromaddition befähigt sind⁸⁾, so daß der Ringschluß auch in Abwesenheit eines Acylhypohalogenits erfolgt sein kann. Die Säure I addiert dagegen unter keinen Umständen Brom. Indem aber der thermische Zerfall von II eine Radikalbildung auslöst, wird die Bromaufnahme, wenn auch mit andersartigem Endergebnis, möglich.

Das Verhalten von I in der Silbersalz-Halogenreaktion ist eine Besonderheit des perchloriert ungesättigten Systems, denn das Silbersalz der mit unserem Ausgangsmaterial gut vergleichbaren Perfluor-allylessigsäure erfährt mit Brom einen ganz normalen Hunsdiecker-Abbau⁹⁾. Der Nachbargruppeneffekt, der bei der Bromaddition an γ , δ -ungesättigte Carbonsäuren eine Bildung von Bromlactonen bewirkt¹⁰⁾, setzt einen ionischen Mechanismus voraus¹¹⁾. Hier handelt es sich um einen Nachbargruppeneffekt bei einer Radikalreaktion, was ausgesprochen selten vorkommt¹²⁾.

Wir danken dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für eine Sachbeihilfe, sowie Herrn Dr. R. STROH, FARBENFABRIKEN BAYER AG, Werk Leverkusen, und Herrn Dr. J. KAUPP, FARBERWERKE HOECHST AG, Werk Gersthofen, für wertvolle Unterstützung mit Chemikalien.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ag-Salz der Säure I: 25 g (0.15 Mol) Silbernitrat in 80 ccm Wasser werden bis zur deutlich alkalischen Reaktion der Lösung mit verd. wäbr. Kalilauge versetzt. Das abgeschiedene Silberoxyd wird mit Wasser alkalifrei gewaschen und dann mit Äthanol und Benzol behandelt. Danach schlämmt man es in 150 ccm Benzol auf und läßt unter Rühren eine Lösung von 30 g (0.11 Mol) I in 200 ccm warmem Benzol zutropfen, erhitzt noch 1 Stde. unter Rückfluß, trennt das Wasser ab und trocknet die Lösung mit Natriumsulfat. Das nach dem Abziehen des Benzols i. Vak. verbleibende rein weiße Salz wird bei 70–90°/0.2 Torr mehrere Stdn.

7) L. BIRCKENBACH, J. GOUBEAU und E. BERNINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1339 [1932]; W. BOCKEMÜLLER und F. W. HOFFMANN, Liebigs Ann. Chem. **519**, 165 [1935]; C. V. WILSON, Org. Reactions **9**, 350 [1957], dort weitere Literatur.

8) J. C. CONLY, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1148 [1953]; P. WILDER JR. und A. WINSTON, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5598 [1955].

9) R. N. HASZELDINE, J. chem. Soc. [London] **1954**, 4026.

10) Literaturübersicht bei A. ROEDIG in Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl); Band V/4, S. 67, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960.

11) R. T. ARNOLD, M. DE MOURA CAMPOS und K. L. LINDSAY, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1044 [1953].

12) W. LWOWSKI, Angew. Chem. **70**, 483 [1958].

in einer Trockenpistole aufbewahrt. Ausb. 38.5 g (92.0% d. Th.). Es löst sich leicht in Benzol und Aceton. Zers.-P. 186—187° (unter Braunfärbung).

Einwirkung von Brom auf das Ag-Salz: Zu 38 g (0.1 Mol) fein pulverisiertem, trockenem Ag-Salz der Säure I in 100 ccm über P₂O₅ getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff läßt man 17 g Brom in 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff bei intensivem Rühren unterhalb von 30° zutropfen. Gegen Ende der Reaktion setzt sich das gebildete AgBr plötzlich ab. Man gibt noch etwas Bromlösung zu und erhitzt 30 Min. unter Rückfluß. Dann wird filtriert, das AgBr gut mit warmem Tetrachlorkohlenstoff ausgewaschen und die Lösung nacheinander mit Hydrogensulfidlösung, Wasser sowie Hydrogencarbonatlösung gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. UV-Spektrum des Rohöls in n-Heptanlösung: λ_{\max} 243 m μ , $E = 0.405$; $\lambda_{\max} = 303$ m μ , $E = 0.0915$. Durch Destillation erhält man 26.1 g eines hellgelben Öles vom Sdp._{0.01} 77—79°. Rohausb. 75%. Nach mehrmaliger Hochvakuumdestillation ist das 2.3.4.5.5-Pentachlor-5-brom-penten-(2)-olid-(4.1) (VIa) rein; n_D^{20} 1.5719; UV-Spektrum in 4.5·10⁻⁵ m n-Heptanlösung: λ_{\max} 243 m μ , log ϵ 3.96.

C₅BrCl₅O₂ (349.3) Ber. C 17.20 H 0.00 Br+Cl 73.63 Gef. C 17.50 H 0.00 Br+Cl 73.45

Perchlor-protoanemonin (V) aus dem Lacton VIa

a) *mit Aluminium:* 2 g VIa werden mit 1 g Al-Spänen unter Zusatz von 0.1 g wasserfreiem AlCl₃ in 10 ccm absol. Äther durch kurzes Erwärmen auf 35° zur Reaktion gebracht. Man rührt noch 1 Stde. unter Rückfluß weiter, filtriert und gießt auf eine Mischung von 2n H₂SO₄ und Eis. Die äther. Lösung wird neutral gewaschen und getrocknet. Beim Abdampfen bleiben 1 g (75% d. Th.) derbe, gelbliche Kristalle zurück, die bei 60°/0.2 Torr sublimiert und zweimal aus wenig Benzin (90—110°) umkristallisiert werden. Schmp. 69.5—70.5°; UV-Spektrum in 4.5·10⁻⁵ m n-Heptanlösung: λ_{\max} 303 m μ , log ϵ 4.33.

C₅Cl₄O₂ (233.9) Ber. C 25.68 H 0.00 Cl 60.64 Gef. C 25.64 H 0.00 Cl 60.09

b) *thermisch:* 3.4 g VIa werden 1½ Stdn. auf 220—230° zu gelindem Sieden erhitzt, bis die Bromentwicklung beendet ist. Die beim Abkühlen erstarrende Masse wird auf Ton abgepreßt und wie zuvor gereinigt. Ausb. 0.75 g (33% d. Th.).

Einwirkung von Chlor auf das Ag-Salz: Zu 30 g (0.08 Mol) Ag-Salz der Säure I in 80 ccm Tetrachlorkohlenstoff läßt man eine Lösung von 6 g Chlor in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff so zutropfen, daß die Temperatur 30° nicht übersteigt. Wenn sich das AgCl abgesetzt hat, gibt man noch etwas Chlorlösung zu, erhitzt 30 Min. zum Sieden und arbeitet wie üblich auf. UV-Spektrum des Rohöls in n-Heptanlösung: λ_{\max} 242 m μ , $E = 0.4202$; λ_{\max} 303 m μ , $E = 0.1427$. Durch Destillation erhält man 15.1 g einer hellgelben Flüssigkeit vom Sdp._{0.01} 64—67°, n_D^{20} 1.5566, neben 3.2 g eines Öles vom Sdp._{0.01} 77—120°, das nicht näher untersucht wurde.

Durch 5stdg. Chlorierung unter Bestrahlung mit einer 500-Watt-Lampe bei 120° läßt sich die Hauptfraktion, die noch kleine Mengen an V enthält, quantitativ in reines 2.3.4.5.5-Hexachlor-penten-(2)-olid-(4.1) (VIb) vom Sdp._{0.01} 65—66°, n_D^{20} 1.5488, überführen (Lit.⁵⁾: n_D^{20} 1.5495). UV-Spektrum in 4.5·10⁻⁵ m n-Heptanlösung: λ_{\max} 242 m μ , log ϵ 3.98.

Perchlor-protoanemonin (V) aus dem Lacton VIb: Nach 24stdg. Erhitzen von 2 g VIb in 10 ccm absol. Äther mit 1 g Al-Spänen und einer Spatelspitze AlCl₃ unter Rückfluß werden 1.1 g rohes V (72% d. Th.) erhalten. Reinigung wie zuvor. Schmp. 70.5—71.5°.

Chlorierung des Lactons VIa: 3 g VIa werden 24 Stdn. bei 120° unter Bestrahlung mit einer 500-Watt-Lampe chloriert. Man erhält 1.9 g (72.5% d. Th.) VIb, das nach geringem Vorlauf bei 65—66°/0.01 Torr siedet.

Einwirkung von Jod auf das Ag-Salz: Zu 30 g (0.08 Mol) Ag-Salz der Säure I in 80 ccm absol. Benzol läßt man 21 g Jod in 150 ccm Benzol zutropfen, bis keine Entfärbung mehr eintritt. Man erhitzt noch 1 Stde. zum Sieden und isoliert nach der üblichen Aufarbeitung 6.7 g eines braunen Öles, das beim Abkühlen auf -50° und Anreiben mit Petroläther erstarrt. Nach Sublimation ($60^{\circ}/0.01$ Torr) und mehrmaliger Umkristallisation aus wenig Benzin ($90-110^{\circ}$) werden 3.0 g V (16% d. Th.) vom Schmp. $69.5-71.5^{\circ}$ erhalten.

Hydrolytische Spaltung des Lactons VIa: 1 g VIa wird mit 5 ccm 2n HCl 4 Stdn. im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Öl in Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Äthers erstarrt das Öl beim Anreiben mit Petroläther bei -40° . Die Kristalle werden bei $80^{\circ}/0.01$ Torr sublimiert und dreimal aus Petroläther ($50-70^{\circ}$) umkristallisiert. Die reine β -Dichlorbromacetyl- α , β -dichlor-acrylsäure (VIIa) bildet buschige Nadeln vom Schmp. $88.5-90^{\circ}$. Ausb. 53%.

$C_5HBrCl_4O_3$ (330.8) Ber. C 18.15 H 0.31 Br+Cl 67.04 Gef. C 18.25 H 0.51 Br+Cl 67.34

Ammonolytische Spaltung des Lactons VIa: Zu 2 g VIa läßt man unter Eiskühlung und Rühren konz. wäßr. Ammoniak bis zum Überschuß zutropfen. Dann säuert man mit konz. Salzsäure an, filtriert und preßt die sich abscheidenden Kristalle auf Ton ab. Nach der Sublimation bei $120-130^{\circ}/0.01$ Torr und mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol erhält man 1.2 g (63.5% d. Th.) Säureamid VIIb in wasserklaren Blättchen, die an der Luft rasch verwittern. Schmp. $134-135^{\circ}$.

$C_5H_2BrCl_4NO_2$ (329.8) Ber. C 18.21 H 0.61 N 4.24 Br+Cl 67.24
Gef. C 18.08 H 0.68 N 4.54 Br+Cl 67.24