

ALFRED ROEDIG, GOTTFRIED MÄRKL und VICTOR SCHAAL

Die ω -Phenylierung von Perchlor-pentadien-(1.3)-säure-(5)-chlorid

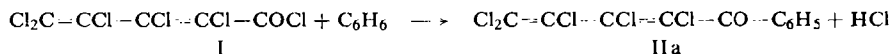
Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

(Eingegangen am 1. Juni 1962)

Die AlCl_3 -katalysierte Reaktion von Perchlor-pentadien-(1.3)-säure-(5)-chlorid mit Benzol führt zu einer Verbindung, die alle typischen Eigenschaften eines Carbonsäurechlorids zeigt. Für sie wird die Konstitution des 1.2.3.4-Tetrachlor-1-phenyl-pentadien-(1.3)-säure-(5)-chlorids bewiesen. Demnach hat entweder eine Umlagerung eines primär gebildeten Ketons im Verlaufe der Friedel-Crafts-Reaktion stattgefunden, oder es könnte das Perchlor-pentadiensäurechlorid in Form des tautomeren Perchlor-pyryliumchlorids in eine direkte elektrophile Substitution mit dem Benzol eingetreten sein.

Bereits vor einigen Jahren sind wir auf eine Eigentümlichkeit der Reaktivität von Carbonylverbindungen mit polyhalogenerter, konjugiert ungesättigter C_5 -Kette aufmerksam geworden¹⁾, der möglicherweise allgemeinere Bedeutung zukommt. Die Chloraldehyd-Carbonsäurechlorid-Umlagerung des Perchlor-pentadien-(1.3)-als-(5), die praktisch in einer Änderung der Oxydationsstufen an beiden Kettenenden besteht und vermutlich einem cyclischen Mechanismus folgt, konnte inzwischen in präparativer Hinsicht abgeklärt werden²⁾.

Wir berichten nunmehr über ein weiteres in diesen Rahmen passendes Phänomen, dem wir beim Perchlor-pentadien-(1.3)-säure-(5)-chlorid (I) unter den Bedingungen einer Friedel-Crafts-Reaktion mit Benzol begegnet sind³⁾. Das Reaktionsprodukt (II), welches die Zusammensetzung des normalerweise zu erwartenden Ketons IIa besitzt, zeigt ein für den Uneingeweihten merkwürdiges chemisches Verhalten.



Mit den üblichen Carbonylreagenzien sind keine normalen Derivate erhältlich. Die Umsetzung mit Hydrazinabkömmlingen verläuft ebenso wie die mit Ammoniak und Aminen unter Chlorwasserstoffabspaltung. Mit Alkalien bleibt die Haloformspaltung, die beim Trichlorvinyl-phenyl-ke-ton⁴⁾ und beim Bis-trichlorvinyl-ke-ton⁵⁾ sofort eintritt, aus. Statt dessen wird eine sauer reagierende Substanz $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$ erhalten, die sich von dem Ausgangsstoff durch Abspaltung von 1 Mol. Chlorwasserstoff und Aufnahme von 1 Mol. Wasser ableitet. Daß hier eine Carbonsäure vorliegt und nicht, woran ebenfalls zu denken wäre, ein Keto-Enol, geht aus dem IR-Spektrum hervor, welches die für eine CO_2H -Gruppe charakteristischen Banden bei 1709/cm (5.85μ) und im Bereich von 3400–2500/cm ($3-4 \mu$) zeigt. Außerdem läßt

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

²⁾ A. ROEDIG und G. MÄRKL, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.

³⁾ A. ROEDIG und G. MÄRKL, *Angew. Chem.* **73**, 544 [1961].

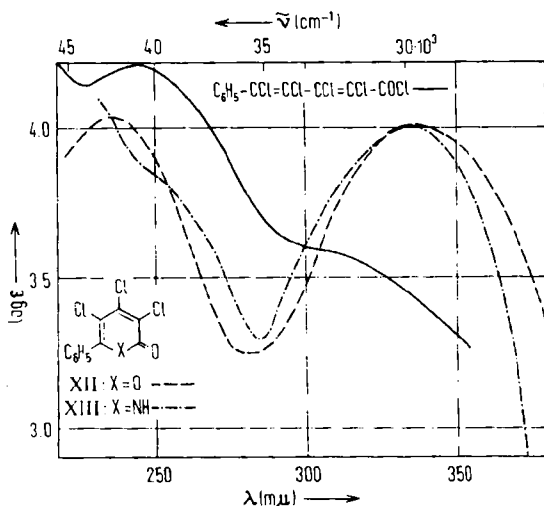
⁴⁾ J. BOESEKEN und P. DUJARDIN, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **32**, 104 [1913].

⁵⁾ A. ROEDIG und H. J. BECKER, *Chem. Ber.* **89**, 1726 [1956].

sich aus der Verbindung beim Erhitzen mit Pyridin in Glykollösung glatt Kohlendioxyd abspalten⁶⁾. Mit Methanol setzt sich II in heftiger Reaktion zu einem Produkt um, das auch aus der Carbonsäure selbst mit Diazomethan erhältlich ist. Die Identität der Präparate ist durch die genaue Übereinstimmung der Siedepunkte, der Brechungsindices sowie der IR- und UV-Spektren sicher erwiesen.

Die Carbonsäure ist bis etwa 150° beständig. Oberhalb dieser Temperatur setzt eine lebhaft Chlorwasserstoffentwicklung ein, die bei 180° rasch beendet ist.

Das Produkt der thermischen Zersetzung zeigt die typische Lichtabsorptionskurve eines α -Pyronderivates⁷⁾ (Abbild.). Perchlor-pyron-(2) besitzt ein Absorptionsmaximum bei 330 m μ und 6-Phenyl-pyron-(2) bei 332 m μ ⁸⁾; das unserer Verbindung liegt bei 338 m μ . Im IR-Spektrum (gemessen in KBr) tritt eine Carbonylbande bei 1739/cm (5.75 μ) auf, die sich beim Perchlor-pyron-(2) an fast derselben Stelle wiederfindet [1736/cm (5.76 μ)] und der δ -Lactonstruktur zuzurechnen ist.



UV-Spektren von XII und XIII in $4.5 \cdot 10^{-5} m$ methanol. Lösung, von IIb in $4.5 \cdot 10^{-5} m$ n-Heptanlösung

Das thermische Verhalten der Carbonsäure entspricht vollkommen dem der Perchlor-pentadien-(1.3)-säure-(5), die bei 180–200° in Perchlor-pyron-(2) übergeht⁹⁾, so daß für unsere Carbonsäure die Konstitution III und für ihr Dehydrochlorierungsprodukt Formel XII in Betracht kommt. XII ist auch aus II und III mit konz. Schwefelsäure erhältlich.

Hieraus ergeben sich zwanglos die folgenden weiteren Aussagen. Das Methanol-Reaktionsprodukt von II ist der Methyl ester IV. Mit Ammoniak und Aminen geht das vermeintliche Keton in die Säureamide V–IX, mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin

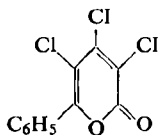
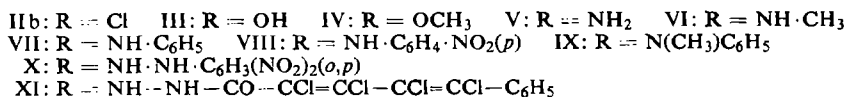
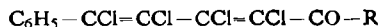
6) Diplomarb. M. SCHLOSSER, Univ. Würzburg 1961.

7) J. FRIED und R. C. ELDERFIELD, J. org. Chemistry 6, 566 [1941]; J. A. BERSON, J. Amer. chem. Soc. 75, 3521 [1953].

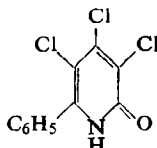
8) M. JULIA und J. BULLOT, Bull. Soc. chim. France 1960, 23.

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

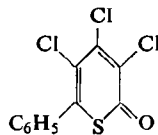
in das Säurehydrazid X und mit Hydrazinhydrat in das Diacyl-hydrazid XI über. Durch Alkalien in wäßrig-methanol. Lösung oder durch Erhitzen auf 150–170° läßt sich an dem Amid V der Ringschluß zum Pyridon XIII herbeiführen, das in üblicher Weise auch aus dem Pyron XII mit Ammoniumacetat/Eisessig erhältlich ist.



XII



XIII



XIV

Das UV-Spektrum von XIII ($\lambda_{\text{max}} = 334 \text{ m}\mu$) (Abbild.) entspricht, was den Gesamthabitus und die Lage des Maximums betrifft, sehr gut denen der früher untersuchten Chlorpyridone⁹⁾.

Alle von II ausgehenden, zunächst ungewöhnlich erscheinenden Reaktionen sind typisch für ein Carbonsäurechlorid. Daß tatsächlich ein solches vorliegt, wird schon durch das IR-Spektrum wahrscheinlich gemacht.

II zeigt die typische CO-Bande einer Säurechloridgruppierung¹⁰⁾ bei 1757/cm (5.69 μ) (gemessen in Tetrachlorkohlenstoff), die sich in ihrer Lage nicht von der des Perchlorpentadien-(1.3)-säure-(5)-chlorids [1761/cm (5.68 μ)] unterscheidet. Das zum Vergleich herangezogene Trichlorvinyl-phenyl-keton⁴⁾ besitzt dagegen eine ausgeprägte, durch die Konjugation mit dem Phenylkern ins Langwellige verschobene, CO-Bande bei 1681/cm (5.95 μ)¹¹⁾. Das IR-Spektrum von II in Kaliumbromid weist neben der Bande bei 1757/cm (5.69 μ) eine zweite CO-Bande bei 1709/cm (5.85 μ) auf, die der Säure III zukommt. Demnach ist ein Teil der Substanz, wohl durch Feuchtigkeitseinwirkung bei der Herstellung des Preßlings¹²⁾, in die Säure übergegangen, deren Absorption sich überlagert.

II besitzt also im festen Zustand und in Tetrachlorkohlenstofflösung die Konstitution eines Säurechlorids. Seine UV-Absorption (Abbild.) ist in *n*-Heptanlösung bei 10–50° praktisch unverändert. Ein Gleichgewicht IIa \rightleftharpoons IIb ist also in diesem Lösungsmittel nicht nachweisbar.

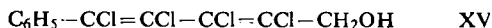
Weitere chemische Befunde, welche für die Formel IIb sprechen, sind: a) die glatte Reaktion mit Natriumsulfid, bei der sich in einem Zuge das XII entsprechende

10) L. J. BELLAMY, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, S. 100, Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1955.

11) Acetophenon absorbiert bei 1686/cm (5.93 μ) [H. W. THOMPSON und P. TORKINGTON, J. chem. Soc. [London] 1945, 640]. Die Trichlorvinylgruppe ist also praktisch ohne Einfluß auf die Lage der CO-Valenzschwingungsbande.

12) II ist gegen Wasser wenig empfindlich.

Thiopyron XIV¹³⁾ bildet, b) die Reaktion mit Lithiumalanat, die zu einem *primären* Alkohol (XV) führt,



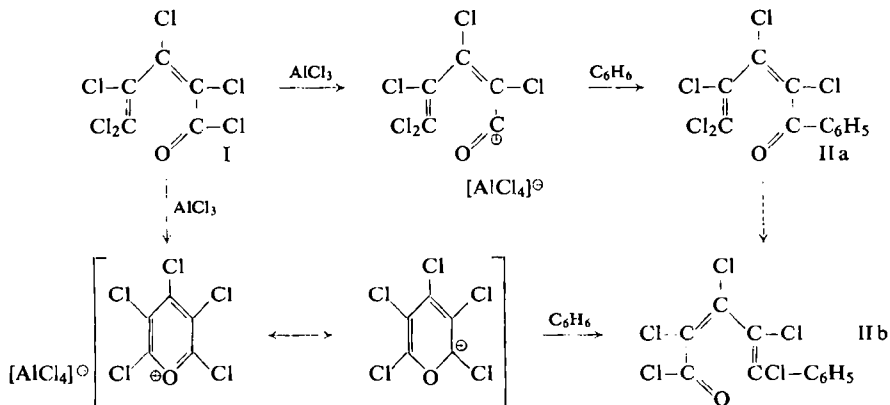
und c) vor allem die Möglichkeit der Rückverwandlung von III in II mit Thionylchlorid.

Auch das Pyron XII läßt sich mit Phosphorpentachlorid wieder in II zurückverwandeln. Dieser Reaktion sind wir schon beim Perchlor-pyron-(2) begegnet, das unter den gleichen Umständen in das Perchlor-pentadien-(1.3)-säure-(5)-chlorid übergeht⁹⁾.

Ein endgültiger Beweis für Formel IIb konnte schließlich durch reduktive Dehalogenierung mit Raney-Nickel/Aluminium-Legierung in wäßriger Natronlauge erbracht werden. Dabei entstand eine Carbonsäure vom Schmp. 58–59°, die sich auch durch Reduktion von Cinnamalessigsäure unter denselben Bedingungen darstellen ließ und damit als δ -Phenyl-n-valeriansäure¹⁴⁾ erkannt wurde.

Die Reduktionsmethode¹⁵⁾ ist bisher nur an niedrig halogenierten aliphatischen und aromatischen Verbindungen ausprobiert worden. Daß auch hochchlorierte Polyenkette unter diesen Verhältnissen eine so glatte Perhydrierung ohne jede Aufspaltung erfahren, hatten wir nicht erwartet.

Um den Verlauf der zu IIb führenden Friedel-Crafts-Reaktion weiter zu klären, sind wir z. Z. bemüht, eine davon unabhängige Synthese des Ketons IIa aufzufinden, bei der etwaige umlagernde Einflüsse von Aluminiumchlorid und anderen Katalysatoren ausgeschlossen sind. Obwohl I, die Halogenkomponente der Ausgangs-



reaktion, durch das IR-Spektrum einwandfrei als Säurechlorid charakterisiert ist, besteht durchaus die Möglichkeit, daß es in Form eines Perchloropyryliumkomplexes

¹³⁾ Die Carbonylfrequenz dieser Verbindung liegt im Bereich von 1650/cm (6.06 μ) bis 1631/cm (6.13 μ) (eine genaue Zuordnung ist nicht möglich); die CO-Gruppe ist also hochpolar in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von D. S. TARBELL und P. HOFFMANN (J. Amer. chem. Soc. 76, 2451 [1954]) am 1.4-Thio-pyron.

¹⁴⁾ H. RUPE, Liebigs Ann. Chem. 369, 311 [1909], und zwar S. 343.

¹⁵⁾ E. SCHWENK, D. PAPA und H. GINSBERG, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15, 576 [1943]; D. PAPA, E. SCHWENK und B. WHITMAN, J. org. Chemistry 7, 587 [1942]; E. SCHWENK, D. PAPA und B. WHITMAN, J. org. Chemistry 9, 1 [1944].

in die Reaktion eintritt. Die elektrophile Substitution des Benzols durch das Perchlorpyryliumion kann auch ohne die Vorstufe des Ketons IIa direkt zu IIb führen.

Mit Hilfe von 5-¹⁴C- und 5-³⁶Cl-markiertem I, dessen Darstellung in Angriff genommen wurde, hoffen wir eine endgültige Aussage über den Reaktionsverlauf machen zu können.

Die Arbeit wurde durch Sachmittel der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und des FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sehr gefördert. Herrn Dr. J. KAUPP, Farbwerke Hoechst AG, Werk Gersthofen, sind wir für die Überlassung von Perchlorpentadiensäure zu großem Dank verpflichtet. Ferner danken wir den FARBENFABRIKEN BAYER AG, Werk Leverkusen, für bereitwillige Unterstützung mit Chemikalien.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Tetrachlor-1-phenyl-pentadien-(1.3)-säure-(5)-chlorid (IIb): 144 g (0.5 Mol) I und 78 g (1 Mol) Benzol werden in 500 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff unter kräftigem Rühren portionsweise mit 67 g (0.5 Mol) Aluminiumchlorid versetzt und 15–20 Stdn. bei Raumtemp. weitergerührt. Anschließend gießt man auf eine Mischung von Eis und verd. Schwefelsäure, äthert aus, neutralisiert die Ätherlösung mit verd. Natriumhydrogencarbonatlösung und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Entfernen des Äthers i. Vak. destillieren nach einem geringen Vorlauf 120 g (73% d. Th.) Rohprodukt vom Sdp._{0,2} 130–140° als gelbes Öl über. Nach Zugabe des gleichen Vol. Petroläther und Anreiben kristallisieren bei –10° 55 g reines IIb aus; gelbe Kristalle vom Schmp. 60.5° (aus wenig Benzin).

C₁₁H₅Cl₅O (330.4) Ber. C 39.98 H 1.53 Cl 53.66 Gef. C 40.03 H 1.57 Cl 53.55

UV-Spektrum in 4.5 · 10⁻⁵m n-Heptanlösung: λ_{max} 245 mμ, log ε 4.21.

Tetrachlor-1-phenyl-pentadien-(1.3)-säure-(5) (III): 1.6 g IIb werden bei 50° mit 30 ccm verd. Natronlauge 15–20 Min. lang bis zur vollständigen Auflösung gerührt. Die braune Lösung wird nach dem Erkalten mit konz. Salzsäure angesäuert. Die Säure scheidet sich zunächst ölig ab und erstarrt nach kurzem Aufbewahren bei 0° kristallin. Ausb. 1.1 g (78.5% d. Th.). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzin (80–100°) werden blaßgelbe, tafelförmige Kristalle vom Schmp. 121° erhalten.

C₁₁H₆Cl₄O₂ (312.1) Ber. C 42.23 H 1.94 Cl 45.46 Gef. C 42.20 H 1.74 Cl 45.38

Methylester IV

a) *Aus dem Säurechlorid IIb mit Methanol*: 10 g IIb werden mit 20 ccm absol. Methanol versetzt, wobei unter starker Erwärmung eine sofortige Reaktion einsetzt. Anschließend wird noch 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten versetzt man mit dem doppelten Vol. Wasser, äthert die stark saure Lösung aus, wäscht den Ätherauszug bis zur neutralen Reaktion mit Wasser, trocknet ihn und dampft ein. Das zurückbleibende gelbe Öl wird i. Vak. fraktioniert. Ausb. 5.4 g (55.7% d. Th.) vom Sdp._{0,01} 119–121°; n_D²⁰ 1.5851.

C₁₂H₈Cl₄O₂ (326.1) Ber. C 44.21 H 2.48 Cl 43.51 Gef. C 43.91 H 2.55 Cl 43.85

b) *Aus der Säure III mit Diazomethan*: 20 g III werden in 50 ccm absol. Äther mit der äquiv. Menge einer absol. ätherischen Diazomethanlösung versetzt. Nach 1 stdg. Aufbewahren bei Raumtemp. wird der Äther i. Vak. abgezogen und das gelbe Öl wie zuvor gereinigt. Sdp._{0,01} 119–121°, n_D²⁰ 1.5850.

Amid V: 1.6 g IIb in 30 ccm Äther werden unter kräftigem Rühren mit überschüss. konz. Ammoniak versetzt. Nach 15 Min. wird die äther. Schicht abgetrennt, mit Wasser gewaschen,

getrocknet und eingedampft, wobei eine blaßgelbe kristalline Masse zurückbleibt. Durch Umkristallisieren aus wäbr. Methanol werden 0.9 g (60% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 113° erhalten.

$C_{11}H_7Cl_4NO$ (311.1) Ber. C 42.47 H 2.27 Cl 45.60 N 4.50
Gef. C 42.42 H 2.25 Cl 45.49 N 4.45

N-Methylamid VI: 2.2 g *Ib* werden, wie bei V beschrieben, mit 30-proz. wäbr. *Methylaminlösung* behandelt. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus wäbr. Äthanol erhält man 1.3 g (61% d. Th.) feine, farblose Nadelchen vom Schmp. 95.5°.

$C_{12}H_9Cl_4NO$ (325.2) Ber. C 44.34 H 2.79 Cl 43.64 N 4.31
Gef. C 44.45 H 2.74 Cl 43.32 N 4.10

Anilid VII: 3.3 g *Ib* in 20 ccm Äther werden vorsichtig mit einer äther. Lösung von 2 g *Anilin* versetzt. Anschließend wird vom Anilinhydrochlorid abfiltriert, die äther. Lösung mehrmals mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Entfernen des Äthers wird der feste Rückstand mehrmals aus Benzin (80–100°) umkristallisiert. Ausb. 2.4 g (63.5% d. Th.) feine, farblose Nadeln vom Schmp. 134°.

$C_{17}H_{11}Cl_4NO$ (387.2) Ber. C 52.72 H 2.87 Cl 36.64 N 3.61
Gef. C 52.23 H 2.87 Cl 36.41 N 3.57

p-Nitranilid VIII: 1.5 g *Ib* in 5 ccm Eisessig und 1.3 g *p-Nitroanilin* in 15 ccm Eisessig ergeben nach Stehenlassen über Nacht und anschließendem Einengen i. Vak. 1.4 g (76.5% d. Th.) farblose Nadelchen vom Schmp. 158° (aus Methanol).

$C_{17}H_{10}Cl_4N_2O_3$ (432.2) Ber. N 6.48 Gef. N 6.37

N-Methylanilid IX: 3.3 g *Ib* in 20 ccm Äther und 3.3 g frisch dest. *N-Methylanilin* in 10 ccm Äther liefern nach der üblichen Weiterverarbeitung ein gelbes, harziges Produkt, das beim Anreiben mit Petroläther kristallin wird. Ausb. 2.1 g (52% d. Th.) farblose, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 75.5° (aus Methanol).

$C_{18}H_{13}Cl_4NO$ (401.2) Ber. C 53.88 H 3.27 N 3.49 Gef. C 53.70 H 3.26 N 3.47

2.4-Dinitro-phenylhydrazid X: 1.6 g *Ib* in 10 ccm Eisessig werden zu 1.0 g *2.4-Dinitrophenylhydrazin* in 50 ccm Eisessig zugegeben. Die zunächst intensiv rote Farbe der Lösung schlägt sofort nach Gelb um. Beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser fällt ein feinkristallines Produkt aus, das sich durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Chloroform/Petroläther reinigen läßt. Ausb. 1.2 g (50.4% d. Th.) gelbe Nadeln vom Schmp. 145.5°.

$C_{17}H_{10}Cl_4N_4O_5$ (492.1) Ber. C 41.49 H 2.06 Cl 28.82 N 11.39
Gef. C 41.40 H 2.22 Cl 28.53 N 11.09

Diacyl-hydrazid XI: Eine Lösung von 1.6 g *Ib* in 25 ccm Äther wird mit überschüss. *Hydrazinhydrat* versetzt, wobei unter Gelbfärbung sofort eine heftige Reaktion eintritt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man eine gelbstichige, kristalline Masse, die sich durch mehrmaliges Umkristallisieren aus viel Benzin (80–100°) reinigen läßt. Ausb. 1.1 g (37% d. Th.) vom Schmp. 173° (*Zers.*).

$C_{22}H_{12}Cl_8N_2O_2$ (620.3) Ber. C 42.50 H 1.98 Cl 45.60 Gef. C 42.54 H 2.26 Cl 45.37

3.4.5-Trichlor-6-phenyl-pyron-(2) (XII)

a) *Durch thermische Zersetzung der Carbonsäure III*: 3 g III werden im Ölbad allmählich über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt. Bei 150° beginnt die Chlorwasserstoffentwicklung. Man beläßt den Ansatz noch 15 Min. bei 180° und sublimiert ihn anschließend bei 0.01 Torr, wobei feine farblose Nadelchen vom Schmp. 113° erhalten werden. Ausb. 1.9 g (76% d. Th.).

$C_{11}H_5Cl_3O_2$ (275.6) Ber. C 47.92 H 1.82 Cl 38.65 Gef. C 47.89 H 1.97 Cl 38.40

UV-Spektrum in $4.5 \cdot 10^{-5} m$ Methanollösung: λ_{\max_1} 234 $m\mu$, $\log \epsilon$ 4.35; λ_{\max_2} 338 $m\mu$, $\log \epsilon$ 4.01.

b) *Aus dem Säurechlorid IIb mit konz. Schwefelsäure*: 1.6 g IIb werden mit 10 ccm konz. Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung im Wasserbad auf 50° erwärmt. Nach dem Abkühlen gießt man auf Eis. Die abgeschiedene feste Masse wird mehrmals aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 113° .

3.4.5-Trichlor-6-phenyl-pyridon-(2) (XIII)

a) *Aus dem Amid V mit Natronlauge*: 1 g V wird mit einer Lösung von 0.15 g Ätznatron in 20 ccm Methanol 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dabei geht V nach kurzer Zeit unter intensiver Gelbfärbung in Lösung. Nach beendeter Reaktion verdünnt man mit Wasser und säuert mit konz. Salzsäure an. Die abgeschiedene gelbliche Substanz wird durch Sublimation bei 0.01 Torr gereinigt. Ausb. 0.6 g (68% d. Th.) farblose, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 282° .

$C_{11}H_6Cl_3NO$ (274.6) Ber. C 48.11 H 2.20 Cl 38.70 N 5.46
Gef. C 47.99 H 2.05 Cl 38.39 N 5.92

UV-Spektrum in $4.5 \cdot 10^{-5} m$ Methanollösung: λ_{\max} 334 $m\mu$, $\log \epsilon$ 4.05.

b) *Durch Pyrolyse des Amids V*: 2 g V werden im Ölbad 30 Min. auf 180° erhitzt, bis die lebhaft Chlorwasserstoffentwicklung vorüber ist. Das beim Erkalten völlig erstarrende, dunkel gefärbte Reaktionsprodukt wird wie zuvor gereinigt. Ausb. 1 g. Schmp. 282° .

c) *Aus dem Pyron XII*: 1.5 g XII werden mit 5.0 g *Ammoniumacetat* in einem Gemisch von 30 ccm Eisessig und 30 ccm *Acetanhydrid* 36 Stdn. zum Sieden erhitzt. Darauf wird die tiefbraune Lösung mit Benzol extrahiert, mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet. Beim Abdampfen des Lösungsmittels fällt das Produkt zunächst ölig, schmierig an. Es erstarrt nach einiger Zeit und läßt sich wie zuvor reinigen. Schmp. 280° .

3.4.5-Trichlor-6-phenyl-1-thio-pyron-(2) (XIV): 3.3 g IIb in 30 ccm Äther werden mit einer Lösung von 1.5 g *Natriumsulfid* in 10 ccm Wasser 30 Min. bei Raumtemp. geschüttelt. Dann wird die intensiv gelbe Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen und der Äther nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abdestilliert. Rohausb. 1.9 g (65.3% d. Th.). Durch Sublimation bei 0.01 Torr und Umkristallisieren aus wäßr. Methanol erhält man gelbe Kristalle vom Schmp. 119° .

$C_{11}H_5Cl_3OS$ (291.5) Ber. C 45.33 H 1.73 Cl 36.49 S 11.00
Gef. C 45.53 H 1.93 Cl 36.37 S 10.93

1.2.3.4-Tetrachlor-1-phenyl-pentadien-(1.3)-ol-(5) (XV): 20 g IIb werden in 70 ccm absol. Äther bei -5° innerhalb von 1 Stde. mit der Suspension von 1.5 g *LiAlH₄* in 70 ccm Äther versetzt. Anschließend wird noch 4 Stdn. bei Raumtemp. gerührt und dann bei -10° nacheinander mit 10 ccm 90-proz. Äthanol und mit 50 ccm $2n H_2SO_4$ versetzt. Die äther. Schicht wird mehrmals mit verd. Schwefelsäure und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdampfen des Äthers erhält man eine sirupöse bräunliche Masse, die beim Anreiben mit Petroläther unter Kühlung auf -60 bis -70° kristallin erstarrt. Ausb. 17 g (94.2% d. Th.) lange farblose Nadeln aus Benzin ($50-70^\circ$), Schmp. $74.5-75^\circ$.

$C_{11}H_8Cl_4O$ (298.1) Ber. C 44.33 H 2.71 Cl 47.59 Gef. C 44.43 H 2.81 Cl 46.92

Phenylurethan von XV: 3.3 g (0.01 Mol) XV werden mit 1.3 g (0.015 Mol) *Phenylisocyanat* 5 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 130° erhitzt. Das glasige Rohprodukt erstarrt nach dem Anreiben mit Benzol kristallin. Ausb. 3.5 g (84% d. Th.) lange, farblose Nadeln vom Schmp. $110.5-111^\circ$ (aus Benzin).

$C_{18}H_{13}Cl_4NO_2$ (417.1) Ber. C 51.83 H 3.14 Cl 34.00 N 3.36
Gef. C 51.80 H 3.05 Cl 34.16 N 3.68

Rückverwandlung von III in IIb: 10 g III werden mit 50 ccm Thionylchlorid 70 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Thionylchlorids wird der rotbraune ölige Rückstand destilliert. Ausb. 7.5 g IIb vom Sdp._{0,01} 100–105°, n_D^{20} 1.5997. Das gelbe Destillat erstarrt nach kurzem Aufbewahren im Eisschrank, Schmp. 60–61°.

Rückverwandlung von XII in IIb: 1 g XII wird 12 Stdn. mit 4 g PCl_5 und 1 ccm $POCl_3$ im offenen Kolben mit Steigrohr unter Feuchtigkeitsausschluß auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten gießt man auf Eis und äthert aus. Das nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers zurückbleibende gelbe Öl erstarrt beim Anreiben mit Petroläther. Schmp. 60.5°.

δ -Phenyl-valeriansäure

a) *Aus der Carbonsäure III*: 5 g III werden in einem Weithalskolben in 300 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst und auf 90° erhitzt. Im Verlaufe von 1 Stde. gibt man in kleinen Anteilen 30 g Nickel/Aluminium-Legierung (50% Ni) so zu, daß eine Temperatur von 90–100° ohne zusätzliche Heizung gewährleistet ist. Man erhitzt noch 10 Min. weiter und saugt dann die abgekühlte Lösung unter Beachtung der leichten Entzündlichkeit des gebildeten Raney-Nickels ab. Nach zweimaligem Auswaschen mit verd. Natronlauge wird das Filtrat mit halbkonz. Salzsäure angesäuert. Das ölig abgeschiedene Reaktionsprodukt erstarrt alsbald. Ausb. 2.4 g (86% d. Th.). Nach einmaligem Umkristallisieren liegt der Schmp. der farblosen Kristalle bei 56–58°. Lit.-Schmp. 57–58°¹⁶⁾.

b) *Aus Allocinnamalessigsäure*¹⁷⁾: 1 g Säure vom Schmp. 137–138° wird, wie unter a) beschrieben, in 100 ccm 10-proz. Natronlauge mit 5.0 g Nickel/Aluminium-Legierung reduziert. Ausb. 0.95 g (97% d. Th.), Schmp. der farblosen Kristalle 57–58° (aus Petroläther).

¹⁶⁾ J. J. SUDBOROUGH und J. M. GITTINS, J. chem. Soc. [London] **95**, 320 [1909].

¹⁷⁾ C. LIEBERMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 1441 [1895].