

GOTTFRIED MÄRKL, ALFRED ROEDIG und VICTOR SCHAAL

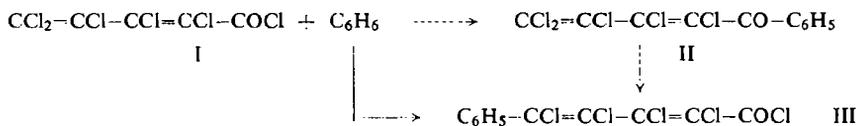
Ringschlußreaktionen mit Tetrachlor-1-phenyl-pentadien-(1.3)-säure-(5)-chlorid

Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

(Eingegangen am 1. Juni 1962)

Tetrachlor-1-phenyl-pentadien-(1.3)-säure-(5)-chlorid wird durch Aluminiumchlorid bereits bei Raumtemperatur zu Pentachlor-2-phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) isomerisiert. Mit Phosphorpentachlorid erfährt es bei 150° einen Naphthalinringschluß. Die Konstitution der Cyclisierungsprodukte wird auf chemischem Wege sowie durch Vergleich von UV- und IR-Spektren bewiesen.

In der vorangegangenen Mitteilung¹⁾ wurde über die AlCl₃-katalysierte Reaktion von Perchlor-pentadien-(1.3)-säure-(5)-chlorid (I) mit Benzol berichtet, die überraschenderweise nicht zu dem Keton II, sondern wiederum zu einem Säurechlorid führte, für das die Konstitution des Tetrachlor-1-phenyl-pentadien-(1.3)-säure-(5)-chlorids (III) ermittelt wurde.



Neben anderen Möglichkeiten einer Deutung des Reaktionsverlaufes wurde die primäre Bildung von II in normaler Friedel-Crafts-Reaktion mit anschließender Umlagerung II → III in Erwägung gezogen. Das Keton II, dessen Auffindung wesentlich zur Klärung der noch ungelösten Fragen beitragen könnte, war im Reaktionsgemisch nicht nachweisbar.

In dem Bemühen, II in die Hand zu bekommen, haben wir unter anderem das Verhalten von III gegenüber umlagernden Agenzien studiert und sind dabei auf zwei voneinander unabhängige Cyclisierungsreaktionen gestoßen, über die im folgenden berichtet werden soll.

A. FRIEDEL-CRAFTS-REAKTION UND ISOMERISIERUNG ZUM FÜNFRINGKETON

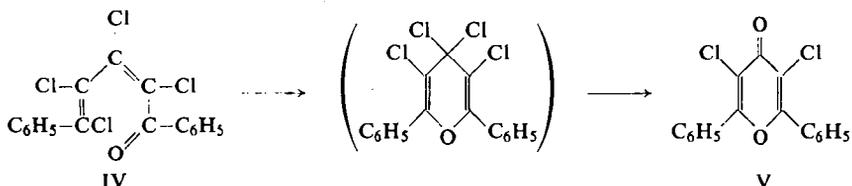
Der Säurechloridnatur entsprechend sollte III unter der Wirkung von Aluminiumchlorid zu weiterer Kondensation mit Benzol befähigt sein. Dies trifft jedoch nur bedingt zu. Das erwartete Keton IV war als solches nicht faßbar. Aus dem überwiegend verharzten Reaktionsgemisch isolierten wir in geringer Ausbeute zwei kristallisierte Substanzen, von denen sich die eine als ein Isomerisierungsprodukt von III, die andere als ein Folgeprodukt von IV erwies.

Die letztgenannte Verbindung, C₁₇H₁₀Cl₂O₂, zeigt im IR-Spektrum (gemessen in KBr) eine Carbonylbande bei 1653/cm (6.05 μ). Die Lage dieser Bande entspricht

¹⁾ A. ROEDIG, G. MÄRKL und V. SCHAAL, Chem. Ber. **95**, 2844 [1962], vorstehend.

genau der im 2-Phenyl-pyron-(4) ($1650/\text{cm}$, 6.06μ)²⁾. Die ausgeprägte Verschiebung nach kleineren Wellenzahlen ist durch die starke Polarisierung der CO-Gruppe in der mesomeren quasiaromatischen Grenzstruktur der γ -Pyrone bedingt.

Demnach ist das Keton IV zwar primär entstanden, aber unter den Arbeitsbedingungen einer sofortigen Julia-Cyclisierung³⁾ mit anschließender Allylumlagerung und Hydrolyse zu dem γ -Pyron V anheimgefallen.

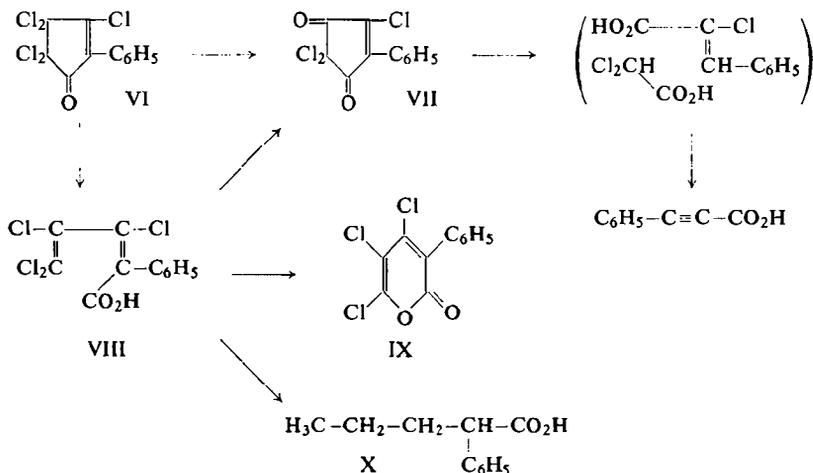


Das Isomerisierungsprodukt von III ist keinesfalls das offenkettige Keton II.

Das IR-Spektrum des ersten zeigt eine CO-Valenzschwingungsbande bei $1748/\text{cm}$ (5.72μ), deren Lage für ein konjugiert ungesättigtes Fünfringketon spricht. Durch die Phenylsubstitution ist die Bande gegenüber der des Perchlor-cyclopenten-(1)-on-(3) (XI), die bei $1770/\text{cm}$ (5.65μ) liegt, etwas nach längeren Wellen verschoben. Bei den offenkettigen Vergleichsverbindungen findet man die Carbonylbande erheblich längerwellig, z. B. beim Trichlorvinyl-phenyl-keton $1681/\text{cm}$ (5.95μ).

Wir fanden, daß sich die Isomerisierung mit Aluminiumchlorid in Abwesenheit von Benzol durch Ausschluß der Konkurrenzreaktion $\text{III} \rightarrow \text{IV} \rightarrow \text{V}$ nahezu quantitativ durchführen läßt, und konnten für die neue Verbindung die Konstitution VI durch eine Reihe von weiteren Versuchen sicherstellen.

Durch Schwefelsäurebehandlung bei 100° geht VI in ein Diketon VII über.



²⁾ Dargestellt nach W. BORSCHÉ und W. PETER, Liebigs Ann. Chem. **453**, 155 [1927].

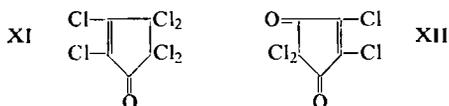
³⁾ M. JULIA und J. BULLOT, Bull. Soc. chim. France **1960**, 23; L. I. ZACHARKIN und L. P. SOROKINA, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1960**, 1582; A. ROEDIG und G. MÄRKL, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

Im IR-Spektrum von VII treten zwei Carbonylbanden auf, eine etwas schwächere bei 1770/cm (5.65 μ) und eine stärkere bei 1730/cm (5.78 μ). Beim Perchlor-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) liegen die entsprechenden Banden bei 1783/cm (5.61 μ) und 1742/cm (5.74 μ)⁴⁾.

Beim Alkaliabbau von VII läßt sich Phenylpropioisäure nachweisen. Dagegen führt die Alkalisplaltung am Monoketon VI zu einer Carbonsäure, die mit der früher aus III erhaltenen Tetrachlor-1-phenyl-pentadien-(1.3)-säure-(5) isomer ist und im UV- und IR-Spektrum weitgehend damit übereinstimmt. Durch reduktive Dechlorierung der neuen Carbonsäure mit Raney-Nickel/Aluminium-Legierung⁵⁾ entsteht α -Phenyl-valeriansäure (X), womit sich jene als Tetrachlor-4-phenyl-pentadien-(1.3)-säure-(5) (VIII) zu erkennen gibt. Die weiteren Übergänge VIII \rightarrow VII mit konz. Schwefelsäure bei 100° und VIII \rightarrow IX durch Erhitzen auf 180–200° sind uns von der Perchlor-pentadien-(1.3)-säure-(5) her wohlbekannt⁴⁾.

Zur Umwandlung der Carbonsäuren in die Diketone ist offenbar zweifache Chlorsubstitution in δ -Stellung nötig, denn aus Tetrachlor-1-phenyl-pentadien-(1.3)-säure-(5) erhält man unter der Wirkung von Schwefelsäure und bei der thermischen Behandlung ein Pyronderivat¹⁾.

Auch für den Ringschluß III \rightarrow VI haben wir ein Analogon gefunden. Mit Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff⁶⁾ gelang es, das Säurechlorid I zum Perchlor-cyclopenten-(1)-on-(3) (XI) zu isomerisieren.



Im Falle von III muß sich allerdings, wie aus den Abbaureaktionen von VI hervorgeht, an den Cyclisierungsvorgang noch eine zweifache Allylumlagerung angeschlossen haben, welche die Doppelbindung in die Konjugation zur Carbonylgruppe und zum Phenylkern bringt.



Für ein weitgehend konjugiertes System spricht, von den chemischen Befunden abgesehen, auch das UV-Spektrum von VI ($\lambda_{\max_1} = 295 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3.85$; $\lambda_{\max_2} = 237 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4.19$).

Im Vergleich zu dem UV-Spektrum von XI (Schmp. 29°; $\lambda_{\max} = 257 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4.01$) bewirkt die mit dem Ersatz des 2-Chloratoms durch den Phenylkern verbundene Vergrößerung des Konjugationssystems eine beträchtliche bathochrome Verschiebung der gesamten Absorption; zudem tritt noch ein zweites kurzwelliges Maximum auf.

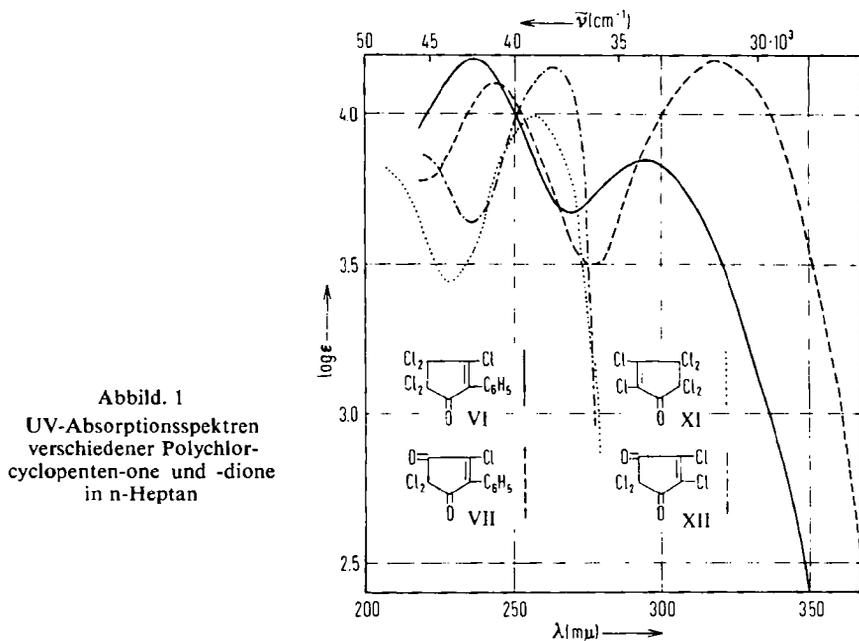
Der Übergang von VI in das 1.3-Diketon VII ($\lambda_{\max_1} = 246 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4.10$; $\lambda_{\max_2} = 318 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4.18$) verursacht neben einer weiteren langwelligen Verschiebung eine starke Erhöhung der Intensität der zweiten Bande in Übereinstimmung mit den Beobachtungen beim Übergang XI \rightarrow XII ($\lambda_{\max} = 264 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4.16$)⁴⁾.

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

⁵⁾ 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, ebenda 9, 1 [1944].

⁶⁾ Bei Raumtemperatur läßt sich in diesem Fall keine Reaktion herbeiführen.

Die UV-Absorptionskurve von IX (λ_{\max} = 313 m μ , $\log \epsilon$ = 3.74) weicht nur unwesentlich ab von der der früher untersuchten Polychlor- α -pyrone^{1,4)}. Ein Phenylkern in 3-Stellung hat allerdings eine erheblich kleinere Chromophorwirkung als ein solcher in 6-Stellung; vgl. Tri-



chlor-6-phenyl-pyron(2) (λ_{\max} = 338 m μ , $\log \epsilon$ = 4.01). Im IR-Spektrum von IX tritt die der δ -Lactonstruktur zugehörige Carbonylbande (1748/cm, 5.72 μ) praktisch an derselben Stelle auf wie bei dem 6-Phenylderivat (1742/cm, 5.75 μ).

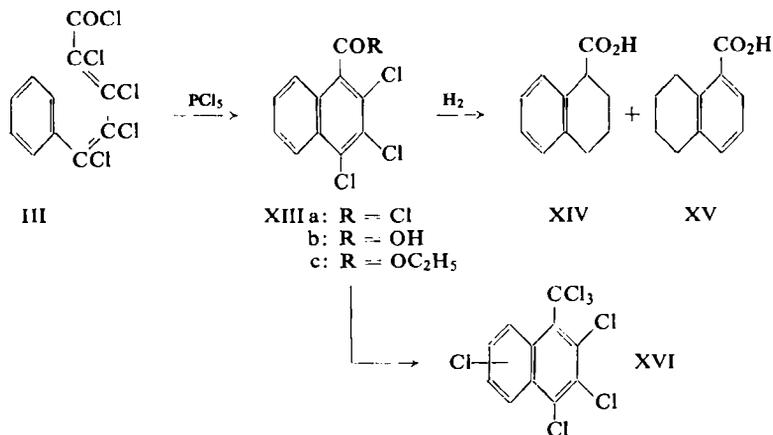
B. NAPHTHALINRINGSCHLUSS DES SÄURECHLORIDS III

Die Einführung der Phenylgruppe in die 1-Stellung der perchlorierten ungesättigten Kette von I unterstützt die Fünfringbildung mit Aluminiumchlorid und schafft zugleich die konstitutionelle Voraussetzung für eine weitere Cyclisierungsreaktion, die mit Phosphorpentachlorid bei 150° herbeigeführt werden kann. In dem Reaktionsprodukt XIIIa, das aus III unter Abspaltung von 1 Mol. Chlorwasserstoff hervorgeht, ist die Säurechloridgruppierung dem IR-Spektrum zufolge erhalten geblieben. Dieses deutet mit einer starken Carbonylbande bei 1783/cm (5.61 μ) und einer schwächeren Bande bei 1730/cm (5.78 μ) auf ein aromatisches Säurechlorid hin⁷⁾. Im Vergleich zu I und III und der Bindung an einen aromatischen Kern entsprechend ist die Reaktivität der Säurechloridgruppe stark vermindert. Der Übergang zu der Säure XIIIb und zum Ester XIIIc gelingt, wie allgemein bei *o*-chlorsubstituierten Benzoylchloriden⁸⁾, nur unter extremen Bedingungen. Der Verdacht auf ein Derivat des Naphthalins

⁷⁾ Beim Benzoylchlorid liegen die entsprechenden Banden bei 1773/cm (5.64 μ) und 1736/cm (5.76 μ) (R. S. RASMUSSEN und R. R. BRATTAIN, J. Amer. chem. Soc. 71, 1073 [1949]).

⁸⁾ J. J. SUDBOROUGH, J. chem. Soc. [London] 65, 1030 [1894].

erwies sich als richtig, als dieser Kohlenwasserstoff bei der Zinkstaubdestillation von XIII b in geringer Menge nachgewiesen werden konnte. Durch reduktive Dehalogenierung mit Raney-Nickel/Aluminium-Legierung in wäßriger Natronlauge⁹⁾ ließen sich sämtliche 3 Chloratome der Carbonsäure glatt entfernen⁹⁾. Die chlorfreien Hydrierungsprodukte konnten als 1.2.3.4-Tetrahydro- (XIV) bzw. 5.6.7.8-Tetrahydronaphthoesäure-(1) (XV) identifiziert werden, womit der Naphthalinringschluß III → XIII a sicher erwiesen ist.



Die Verbindungen XIII a–c zeigen das typische UV-Spektrum des Naphthalin-systems (Abbild. 2).

Gegenüber dem Naphthalin ($\lambda_{\text{max}_1} = 221 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 5.0$ und $\lambda_{\text{max}_2} = 275 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 3.80$)¹⁰⁾ ist lediglich eine Verschiebung der gesamten Absorption nach längeren Wellen festzustellen, die auf der Chlorsubstitution beruht.

Verschärft man die Bedingungen der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf I (Überschuß; 250–260°), so entsteht eine sauerstofffreie Verbindung XVI, deren Lichtabsorptionskurve ebenfalls ein Naphthalinderivat verrät. Der Analyse nach muß ein weiteres Chloratom in den Kern eingetreten sein (wahrscheinlich in 5-Stellung).

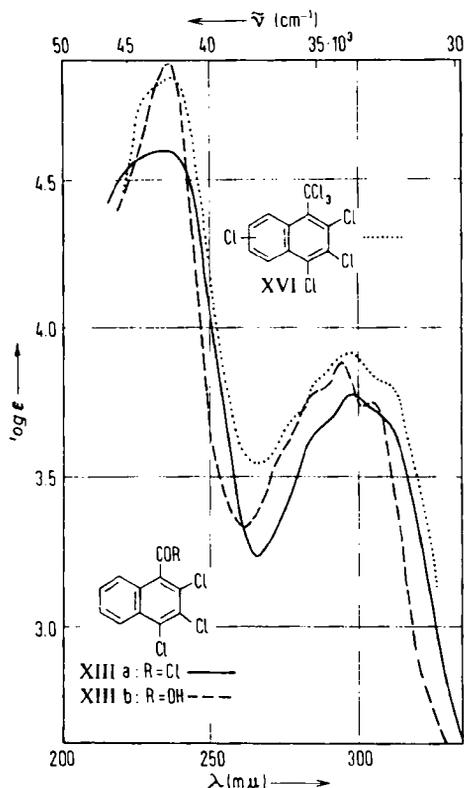
Der Naphthalinringschluß des Tetrachlor-phenyl-pentadiensäure-chlorids ist kein Novum. Wie bereits F. STRAUS zeigte¹¹⁾, führt die Bromierung von Diphenyl-diacetylen über die Stufen des Di- und Tetrabromids hinweg schon unter überraschend milden Bedingungen zum 2.3.4-Tribrom-1-phenyl-naphthalin. Ob andere Diphenyl-polyacetylene mit Halogenen in ähnlicher Weise reagieren, erscheint jedoch zweifelhaft¹²⁾.

⁹⁾ Die katalyt. Hydrierung mit Raney-Nickel und Alkali nach der Methode von H. KÄMMERER, L. HORNER und H. BECK (Chem. Ber. 91, 1377 [1958]) führte nicht zu einem chlorfreien Produkt.

¹⁰⁾ E. CLAR und D. G. STEWART, J. Amer. chem. Soc. 75, 2667 [1953].

¹¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 342, 229 [1905]; s. a.: A. F. HOLLEMAN, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 3080 [1887].

¹²⁾ H. H. SCHLUBACH und V. FRANZEN, Liebigs Ann. Chem. 572, 116 [1951]; H. H. SCHLUBACH und E. W. TRAUTSCHOLD, ebenda 594, 67 [1955].



Abbild. 2
UV-Absorptionsspektren
verschiedener Naphthalinderivate

Wir danken dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für eine Sachbeihilfe sowie der HOOKER CHEMICAL CORPORATION, Niagara Falls, N.Y. (USA) und den FARBENFABRIKEN BAYER AG, Werk Leverkusen, für ihre freundliche Unterstützung mit Ausgangsmaterialien.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Säurechlorid III

a) *In Gegenwart von Benzol*¹³⁾: 16.4 g (0.05 Mol) III und 7.8 g (0.1 Mol) Benzol werden in 50 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff portionsweise unter kräftigem Rühren mit 6.7 g (0.05 Mol) wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt und anschließend 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Eingießen des erkalteten Reaktionsgemisches in ca. 100 ccm verd. Schwefelsäure scheiden sich große Mengen dunkel gefärbter Zersetzungsprodukte ab. Man wäscht die Schwefelkohlenstofflösung mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser säurefrei, trocknet über Natriumsulfat und verdampft das Lösungsmittel. Die anschließende Destillation liefert 6.5 g eines roten Öles vom Sdp._{0,05} 145–186°, aus dem beim Versetzen mit dem gleichen Vol. Petroläther nach mehrtägigem Stehenlassen bei –10° 400 mg Pentachlor-2-phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) (VI) auskristallisieren; farblose Blättchen vom Schmp. 50.5–51° (aus Methanol).

$C_{11}H_2Cl_5O$ (330.4) Ber. C 39.98 H 1.53 Cl 53.66 Gef. C 39.62 H 1.63 Cl 53.30

¹³⁾ Dissertat. H. G. KLEPPE, Univ. Würzburg 1962.

Aus der Mutterlauge von VI scheiden sich bei Zugabe der dreifachen Menge Petroläther 300 mg 3.5-Dichlor-2.6-diphenyl-pyron-(4) (V) ab. Die farblosen Kristalle zeigen nach der Sublimation bei 0.1 Torr (Badtemp. 170°) den Schmp. 177.5–178°.

$C_{17}H_{10}Cl_2O_2$ (317.2) Ber. C 64.37 H 3.18 Cl 22.36 Gef. C 64.85 H 3.32 Cl 22.35

b) In Abwesenheit von Benzol: 10 g III werden in 100 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff unter starkem Rühren mit 4 g gepulvertem wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Man rührt 5 Stdn. bei Raumtemp. und zersetzt dann die tief braungüne Lösung mit Eis. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels gehen bei 130–135°/0.05 Torr 7 g Pentachlor-2-phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) (VI) als leicht gelb gefärbtes Öl über, das beim Anpuffen augenblicklich kristallin erstarrt. Schmp. 50.5–51° (aus Methanol).

2.4.4-Trichlor-1-phenyl-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (VII): 5 g Monoketon VI werden mit 100 ccm konz. Schwefelsäure bei 100° intensiv gerührt. Nach etwa 30 Min. hat sich eine homogene braunschwarze Lösung gebildet. Man zersetzt durch Aufgießen auf Eis und reinigt das abgeschiedene kristalline Rohprodukt durch Sublimation bei 90–100°/0.1 Torr. Ausb. 3.4 g (82% d. Th.). Glänzende, gelbe Blättchen aus Benzin (80–100°) vom Schmp. 110–111°.

$C_{11}H_5Cl_3O_2$ (275.5) Ber. C 47.95 H 1.83 Cl 38.61 Gef. C 48.24 H 1.82 Cl 38.20

Abbau von VII zu Phenylpropionsäure: 550 mg (2 mMol) Diketon VII werden mit 20 ccm 2n NaOH 10 Min. gekocht. Aus der klaren Lösung scheiden sich beim Ansäuern 240 mg Phenylpropionsäure ab (82% d. Th.). Schmp. nach der Sublimation bei 0.1 Torr 134–136°. Misch-Schmp. mit einem Präparat nach Lit.¹⁴⁾ 135–136°.

Tetrachlor-4-phenyl-pentadien-(1.3)-säure-(5) (VIII): Die Aufschlammung von 3.0 g VI in 50 ccm 2n NaOH wird unter starkem Rühren langsam auf 70° erwärmt, wobei sich das Keton innerhalb von wenigen Min. löst. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich beim Ansäuern mit konz. Salzsäure die freie Säure kristallin ab. Ausb. 2.24 g (79% d. Th.). Die Umkristallisation aus Eisessig unter vorsichtigem Wasserzusatz ergibt farblose Nadelchen vom Schmp. 135–137°.

$C_{11}H_6Cl_4O_2$ (312.2) Ber. C 42.34 H 1.94 Cl 45.46 Gef. C 42.26 H 2.05 Cl 45.70

Reduktion von VIII zu α -Phenyl-valeriansäure: 4.5 g VIII werden in 200 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst und bei 90–100° unter starkem Rühren im Verlaufe von 30 Min. mit 30 g Raney-Nickel/Aluminium-Legierung in kleinen Anteilen versetzt. Man behält diese Temperatur nach beendeter Zugabe noch 30 Min. bei. Die erkaltete Lösung wird mit konz. Salzsäure angesäuert und zweimal ausgeäthert. Das nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Öl wird fraktioniert. Der bei 150–160°/12 Torr übergende Anteil erstarrt nach kurzer Zeit in der Kälte. Ausb. 0.9 g X. Aus Petroläther erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 49–51°. Misch-Schmp. mit einem Präparat nach Lit.¹⁵⁾ 50–52°.

Trichlor-3-phenyl-pyron-(2) (IX): 3.1 g (10 mMol) VIII werden im Ölbad auf 180–200° erhitzt. Unter starker Chlorwasserstoffentwicklung färbt sich die Reaktionsmasse braunschwarz. Nach 1 Stde. nimmt man in Äther auf und schüttelt geringe Mengen nicht umgesetzter Säure mit Natriumhydrogencarbonatlösung aus. Das Pyron wird nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Hochvak. bei 0.1 Torr sublimiert und aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 148–150°. Ausb. 1.9 g (69% d. Th.).

$C_{11}H_5Cl_3O_2$ (275.5) Ber. C 47.95 H 1.83 Cl 38.61 Gef. C 47.90 H 1.82 Cl 39.38

Überführung der Säure VIII in das Diketon VII: 0.5 g VIII werden mit 3 ccm konz. Schwefelsäure 10 Min. auf 100° erhitzt. Hierauf gießt man die klare, leicht verfärbte Lösung auf Eis

¹⁴⁾ C. GLASER, Liebigs Ann. Chem. **154**, 137 [1870], und zwar S. 141.

¹⁵⁾ R. H. PICKARD und J. YATES, J. chem. Soc. [London] **95**, 1011 [1909].

und sublimiert das abgeschiedene Produkt i. Vak. von 0.1 Torr. Gelbe Blättchen vom Schmp. 107–110°. Ausb. 0.4 g (91% d. Th.).

Perchlor-cyclopenten-(1)-on-(3) (XI): 28.8 g (0.1 Mol) *Säurechlorid I⁴* werden in 100 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff mit 13.4 g (0.1 Mol) wasserfreiem *Aluminiumchlorid* 24 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Lösung wird dann auf Eis gegossen und in Äther aufgenommen. Nach dem Vertreiben des Lösungsmittels gehen bei 76–80°/0.1 Torr 24.0 g *XI* (83.5% d. Th.) als farbloses Öl über, das in der Kälte kristallin erstarrt. Schmp. 29°.

2.3.4-Trichlor-naphthoesäure-(1)-chlorid (XIIIa): 3.0 g *Säurechlorid III* werden mit 0.5 g PCl_5 5 Stdn. im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt durch Aufnehmen in Äther vom PCl_5 abgetrennt. Die Ätherlösung wird kurz mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet, der nach dem Vertreiben des Äthers verbleibende Rückstand aus Petroläther umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 117–118°. Ausb. 1.9 g (63.5% d. Th.).

$C_{11}H_4Cl_4O$ (294.0) Ber. C 44.94 H 1.38 Cl 47.74 Gef. C 45.07 H 1.46 Cl 47.48

UV-Spektrum in $4.5 \cdot 10^{-5}$ m n-Heptanlösung: $\lambda_{max_1} = 236$ m μ , $\log \epsilon = 4.59$; $\lambda_{max_2} = 296$ m μ , $\log \epsilon = 3.78$.

2.3.4-Trichlor-naphthoesäure-(1) (XIIIb)

a) 4.0 g *Säurechlorid XIIIa* werden, in 50 ccm Methanol gelöst, nach Zugabe von 2.0 g Ätznatron 48 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aus dem nach Abdestillation des Methanols erhältlichen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Natriumsalz wird die Säure mit konz. Salzsäure in Freiheit gesetzt. Zur Reinigung löst man in Eisessig und versetzt bis zur beginnenden Kristallisation mit Wasser. Feine, farblose Nadelchen vom Schmp. 198–199°. Ausb. 3.4 g (90.5% d. Th.).

$C_{11}H_5Cl_3O_2$ (275.5) Ber. C 47.96 H 1.83 Cl 38.61 Gef. C 48.17 H 2.30 Cl 38.52

UV-Spektrum in $4.5 \cdot 10^{-5}$ m Methanollösung: $\lambda_{max_1} = 236$ m μ , $\log \epsilon = 4.89$; $\lambda_{max_2} = 294$ m μ , $\log \epsilon = 3.89$; $\lambda_{max_3} = 305$ m μ , $\log \epsilon = 3.75$.

b) 1.0 g *Säurechlorid XIIIa* werden bei 90–95° mit 7.0 ccm konz. Schwefelsäure intensiv gerührt. Nach etwa 30 Min. hat sich eine klare Lösung gebildet, aus der die Säure bereits beim Erkalten auskristallisiert. Man gießt auf Eis und kristallisiert aus Eisessig/Wasser oder aus Chloroform um. Ausb. 0.8 g (85.3% d. Th.).

2.3.4-Trichlor-naphthoesäure-(1)-äthylester (XIIIc): Die Lösung von 0.5 g *Säurechlorid XIIIa* in 20 ccm absol. Äthanol wird 12 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Einengen beginnt die Abscheidung farbloser Nadeln, die durch Wasserzugabe vervollständigt wird. Ausb. 0.45 g (87.5% d. Th.). Aus wäbr. Methanol Schmp. 103.5–104°.

$C_{13}H_9Cl_3O_2$ (304.6) Ber. C 51.44 H 2.99 Cl 35.04 Gef. C 51.74 H 3.15 Cl 34.98

UV-Spektrum in $4.5 \cdot 10^{-5}$ m Methanollösung: $\lambda_{max_1} = 235$ m μ , $\log \epsilon = 4.85$; $\lambda_{max_2} = 293$ m μ , $\log \epsilon = 3.90$; $\lambda_{max_3} = 304$ m μ , $\log \epsilon = 3.78$.

Rückverwandlung der Säure XIIIb in das Chlorid XIIIa: 0.5 g *XIIIb* werden 2 Stdn. lang mit 1.0 g PCl_5 auf 100° erhitzt. Zur Abtrennung von überschüss. PCl_5 nimmt man in Äther auf. Der nach dem Abziehen des Äthers und des gebildeten Phosphoroxychlorids verbleibende Rückstand wird aus Petroläther umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 116–118°.

Reduktion von XIIIb zu 1.2.3.4- und 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoesäure-(1): 0.5 g *Säure XIIIb* werden in einem offenen 500-ccm-Kolben in 100 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst. In die auf 90° erhitzte Lösung trägt man im Verlaufe von 1 Stde. unter starkem Rühren 5.0 g einer Raney-Nickel/Aluminium-Legierung (50% Nickel-Gehalt) in kleinen Portionen ein,

wobei die Lösung ins Sieden gerät. Man sorgt durch Wasserzugabe dafür, daß das Flüssigkeitsvolumen etwa konstant bleibt, und hält die Temperatur nach beendeter Zugabe noch etwa 15 Min. bei 90–100°. Die erkaltete Lösung wird abgesaugt und das gebildete Raney-Nickel noch zweimal mit verd. Natronlauge nachgewaschen. Das Filtrat wird mit konz. Salzsäure angesäuert und zweimal mit Äther extrahiert. Nach dem Vertreiben des Äthers erhält man 0.26 g (81.5% d. Th.) eines bei 50–80° schmelzenden Gemisches von XIV und XV. Aus der Lösung des Säuregemisches in verd. Natronlauge werden durch vorsichtige Zugabe von 1 *n* HCl zuerst 40 mg XV und darauf 190 mg XIV gefällt. Schmp. von XV (aus wäbr. Äthanol) 146–148° (Lit.¹⁶): 148–149.5°. Schmp. von XIV (aus Essigester) 80–83° (Lit.¹⁶): 81–83°).

2.3.4.x-Tetrachlor-1-trichlormethyl-naphthalin (XVI): 1.5 g Säurechlorid III werden mit 4 g PCl₅ 10 Std. im Bombenrohr auf 250–260° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen und mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Vertreiben des Lösungsmittels erhält man aus Petroläther feine, farblose, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 188–190°. Ausb. 1.3 g (76% d. Th.).

C₁₁H₃Cl₇ (385.4) Ber. C 34.27 H 1.31 Cl 64.43 Gef. C 33.77 H 0.90 Cl 63.86

UV-Spektrum in 4.5 · 10⁻⁵ *m* Methanollösung: λ_{max1} = 237 mμ, log ε = 4.85; λ_{max2} = 298 mμ, log ε = 3.92.

¹⁶) W. G. DAUBEN, C. F. HISKEY und A. H. MARKHART JR., J. Amer. chem. Soc. 73, 1393 [1951].