

HANS KRZIKALLA und HERMANN LINGE

Notiz über Tetrachlorfuran und seine Dien-Anlagerungsprodukte

Aus dem Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG in Ludwigshafen

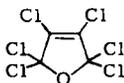
(Eingegangen am 26. November 1962)

Tetrahydrofuran ergibt bei der Chlorierung bei ca. 25° in Tetrachlorkohlenstoff 2,3-Dichlor-tetrahydrofuran (I)¹⁾, dieses bei weiterer Einwirkung von Chlor Polychlortetrahydrofuran und schließlich Hexachlordihydrofuran (II; Schmp. 39°, Sdp. 71°)²⁾. Durch Einwirkung von Zink oder Magnesiumspänen in polaren Lösungsmitteln³⁾ oder Zinkstaub bzw. Eisenpulver in emulgatorhaltigem Wasser⁴⁾ wird Chlor abgespalten unter Bildung von Tetrachlorfuran (III; Sdp.₁₀ 61°).

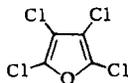
Tetrachlorfuran ist eine vielseitige Dien-Komponente, welche leicht mit dienophilen Verbindungen stabile Dien-Addukte bildet (IVa–m).



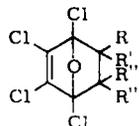
I



II



III



IV a-m (s. Tab.)

Die beiden Dien-Komponenten reagieren miteinander bei 150–180°. Bei tiefer siedenden dienophilen Komponenten muß die Reaktion im Druckgefäß ausgeführt werden. Bei weniger aktiven dienophilen Verbindungen empfiehlt sich ein geringfügiger Zusatz von Trichloressigsäure oder Hydrochinon.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. 10 g *Maleinsäureanhydrid* und 20 g *III* werden auf 180° erwärmt und auf dieser Temperatur einige Minuten gehalten, bis bei leichtem Schütteln oder Rühren die beiden Schichten eine homogene Phase bilden. Beim Erkalten kristallisiert das Addukt *IVa* aus.

2. 14.5 g *Acrylsäure*, 40 g *III* und 0.5 g Hydrochinon werden 3 Stdn. in einer Kupfer-Mangan-Schüttelbombe auf 150° erhitzt. Man erhält 40 g *IVb* in farblosen Kristallen vom Schmp. 185° (aus Chloroform).

3. 17.2 g *Acrylsäure-methylester*, 40 g *III* und 0.25 g Trichloressigsäure werden in eine Schüttelbombe 4 Stdn. auf 160° erhitzt. Beim Erkalten kristallisieren 40 g (70% d. Th.) *IVc* aus Methanol Schmp. 79°.

1) I. G. FARBENINDUSTRIE AG (Erf. W. REPPE und H. KRÖPER) Dtsch. Reichs-Pat. 703956, C. 1941 I, 3290; Liebigs Ann. Chem. 596, 86, 113 [1955]; Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl. Bd. 5/3, S. 609, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1962.

2) BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG (Erf. H. KRZIKALLA, K. MERKEL und H. LINGE) Dtsch. Bundes-Pat. 921385, C. 1955, 4459; Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl. Bd. 5/3, S. 609, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1962.

3) BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG (Erf. H. KRZIKALLA und H. LINGE) Dtsch. Bundes-Pat. 932612, C. 1956, 2314.

4) BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG (Erf. H. KRZIKALLA und H. LINGE) Dtsch. Bundes-Pat. 947910, C. 1957, 548; Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl. Bd. 5/4, S. 721, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1962.

Tabelle der erhaltenen Anlagerungsverbindungen IVa—m

Nr.	Dienophile Verbindung	Formel der Anlagerungsverbindung	R	R'	R''	R'''	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen
1	Maleinsäureanhydrid	IVa	H	$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	H	H	$\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O}_3$ (288.0)	Ber. Cl 48.9 O 17.4 Gef. Cl 48.2 O 17.8
2	Acrylsäure	IVb	CO_2H	H	H	H	$\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_3$ (277.9)	Ber. Cl 51.0 Gef. Cl 50.9
3	Acrylsäure-methylester	IVc	CO_2CH_3	H	H	H	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{Cl}_4$ (291.9)	Ber. Cl 48.6 Gef. Cl 48.3
4	Acrylsäure-butylester	IVd	$\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$	H	H	H	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{O}_3$ (333.9)	Ber. Cl 42.2 Gef. Cl 42.2
5	Acrylsäure-[2-äthyl-hexylester]	IVe	$\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3$	H	H	H	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{O}_3$ (389.9)	Ber. Cl 36.1 Gef. Cl 36.0
6	Acrylnitril	IVf	CN	H	H	H	$\text{C}_7\text{H}_3\text{Cl}_4\text{NO}$ (258.9)	Ber. Cl 54.4 N 5.4 Gef. Cl 54.0 N 5.0
7	Monochloracrylnitril	IVg	CN	Cl	H	H	$\text{C}_7\text{H}_2\text{Cl}_5\text{NO}$ (293.4)	Ber. Cl 60.5 Gef. Cl 59.5
8	Fumarsäuredinitril	IVh	CN	H	CN	H	$\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}$ (283.9)	Ber. Cl 49.8 N 9.86 Gef. Cl 49.3 N 9.96
9	Dihydromuconsäuredinitril	IVi	$\text{CH}_2\cdot\text{CN}$	H	$\text{CH}_2\cdot\text{CN}$	H	$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}$ (311.9)	Ber. Cl 45.4 N 9.0 Gef. Cl 44.8 N 9.22
10	Vinylchlorid	IVk	Cl	H	H	H	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_5\text{O}$ (268.4)	Ber. Cl 64.5 Gef. Cl 64.9
11	Styrol	IVl	C_6H_5	H	H	H	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_4\text{O}$ (309.9)	Ber. Cl 45.8 O 5.18 Gef. Cl 45.3 O 5.3
12	Cyclohexen	IVm	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	H	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{O}$ (288.0)	Ber. Cl 48.9 O 5.56 Gef. Cl 48.7 O 5.8

4. Aus 26 g *Acrylsäure-butylester*, 40 g *III* und 0.25 g Trichloressigsäure wie vorstehend. 53 g (80% d. Th.) *IVd* als viskose Flüssigkeit vom Sdp._{0.4} 124°.

5. 140 g *Acrylsäure-[2-äthyl-hexylester]*, 155 g *III*, 1 g Hydrochinon und 1 g Trichloressigsäure werden 5 Stdn. auf 145° erhitzt. 225 g (76% d. Th.) *IVe* als viskose Flüssigkeit vom Sdp._{0.25} 147°.

6. 22 g *Acrylnitril*, 80 g *III* und 0.25 g Trichloressigsäure werden 3 Stdn. wie vorstehend erhitzt. Aus Äthanol Schmp. 81°, Ausb. an *IVf* 75% d. Th.

7. 19 g *Monochloracrylnitril* und 40 g *III* werden 5 Stdn. wie vorstehend auf 160° erhitzt. Man erhält 30 g *IVg* als farblose Kristalle, aus Methanol Schmp. 100°.

8. 32 g *Fumarsäuredinitril* und 40 g *III* werden 3 Stdn. auf 130° erwärmt. Nach dem Erkalten kristallisieren 60 g (83% d. Th.) farbloses *IVh* aus.

9. 21.5 g *Dihydropromucinsäuredinitril*, 41 g *III* und 0.5 g Trichloressigsäure werden 5 Stdn. auf 160° erhitzt. Neben unverändertem Ausgangsprodukt, das in Äthanol leicht löslich ist, erhält man *IVi* als in Äthanol schwer lösliche Kristalle vom Schmp. 155° in 20-proz. Ausb.

10. 15 g *Vinylchlorid*, 62 g *III* und 0.25 g Trichloressigsäure werden 5 Stdn. in einer Schüttelbombe auf 150° erhitzt. Man erhält nach dem Abkühlen eine kristalline Masse, die beim Umkristallisieren aus wenig Methanol 10 g eines bei 105° schmelzenden und 40 g eines bei 55° schmelzenden Stoffes ergeben; beide Isomeren entsprechen der Formel *IVk*.

11. 21 g *Styrol*, 40 g *III* und 0.5 g Trichloressigsäure werden 2 Stdn. auf 150° erhitzt. Beim Erkalten erhält man 50 g (82% d. Th.) farblose Kristalle. Beim Umkristallisieren aus siedendem Äthanol erhält man beim Abkühlen auf 18° 10 g Nadeln vom Schmp. 116°, bei weiterem Abkühlen mit Eis oder Trockeneis ca. 30 g Kristalle vom Schmp. 61°. Beide Isomeren entsprechen der Formel *IVl*.

12. 17 g *Cyclohexen*, 40 g *III* und 0.25 g Trichloressigsäure werden in einer Schüttelbombe 5 Stdn. auf 160° erhitzt. Neben unverändertem Ausgangsprodukt erhält man gelbliche Kristalle. Aus ihnen lassen sich zwei Fraktionen isolieren. Die eine, aus Nadeln bzw. 4seitigen Doppelpyramiden bestehend, ist in Äthanol schwer löslich (Schmp. 143°), während die in Äthanol leichter lösliche lange Nadeln bildet (Schmp. 85°). Beide entsprechen der Formel *IVm*; Ausb. 5% bzw. 10% d. Th.

BERICHTIGUNGEN

Jahrg. 96 [1963], S. 1298, 4. Zeile von oben, lies:

„(Me₂N)_{3-n}PX_n·BH₃“ statt „(Me₂N)_{3-n}P_nX·BH₃“.

In der Arbeit R. KUHN und J. C. JOCHIMS, Chem. Ber. 96, 983 [1963],
„Über die Epimerisierung *N*-substituierter 2-Amino-2-desoxy-hexonsäurenitrile“
ist der zusätzliche Titel „Aminozucker-Synthesen, XXV“ zu streichen.

Die XXV. Mitteilung dieser Reihe
ist in Liebigs Annalen der Chemie 659, 156 [1962] erschienen.