

Alfred Roedig, Reinhold Kohlhaupt und Gottfried Märkl

Umlagerungen vinyloger Carbonsäurechloride, II<sup>1)</sup>

## Weitere Untersuchungen zur thermischen Umlagerung und zum Reaktionsverhalten von Perchlorpentadien-(1.3)-al-(5)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

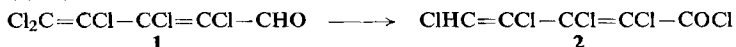
(Eingegangen am 31. Juli 1965)



Reines Perchlorpentadien-(1.3)-al-(5) (**1**) lagert sich in siedendem Tetrachlorkohlenstoff innerhalb von 4 Stunden quantitativ in 1H-Tetrachlor-pentadien-(1.3)-säure-(5)-chlorid (**2**) um. Unter Alkalieinwirkung erfährt **1** neben der Haloformspaltung eine Fragmentierung zu Perchlorbutenin. Weitere Reaktionen von **1** und **2** werden beschrieben und in ihrem Verlauf geklärt. Das Hydroxylaminderivat von **1** ist 2.3.4.5-Tetrachlor-pyridin-*N*-oxid, das von **2** eine *O*-Acyl-hydroxamsäure, die bei der Hydrolyse zu 3.4.5-Trichlor-*N*-hydroxy-pyridon-(2) cyclisiert. Dem Aldehyd **1**, der zugehörigen Carbonsäure und einigen verwandten Verbindungen wird auf Grund ihres Reaktionsverhaltens die *cis*-Konfiguration zugesprochen.



In der ersten Mitteilung dieser Reihe<sup>1)</sup> haben wir den Nachweis einer neuartigen Umlagerung erbracht, die rein formal in einem Platzwechsel eines Chloratoms und eines Wasserstoffatoms an den Kettenenden eines polyhalogenierten C<sub>5</sub>-Dien-Carbonylsystems besteht. Das aus Perchlorpentadien-(1.3)-säure-(5)-methylester mit Lithiumalanat bei -70° dargestellte und durch Hochvakuumdestillation analysenrein erhaltene Reduktionsprodukt C<sub>5</sub>HCl<sub>5</sub>O wurde als ein Gemisch von Perchlorpentadien-(1.3)-al-(5) (**1**) und 1H-Tetrachlor-pentadien-(1.3)-säure-(5)-chlorid (**2**) erkannt.



Das Isomerengemisch **1/2** zeigt das typische chemische Verhalten eines Aldehyds und eines Carbonsäurechlorids. Es wurden aber auch Reaktionen wie die der Pyridonbildung bekannt, bei denen keineswegs a priori feststand, ob sie ihren Ausgang von **1** oder **2** oder von beiden genommen hatten. Die Frage, ob sich **1** und **2** in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht befinden, war unbearbeitet geblieben.

Nachdem es nunmehr geklärt ist, die Komponenten des Isomerengemisches rein darzustellen, haben wir die Bedingungen der Umlagerung näher studiert und den Verlauf verschiedener zum Teil früher schon am Gemisch durchgeführter Reaktionen von **1** und **2** aufgeklärt. Hierüber sei im folgenden berichtet.

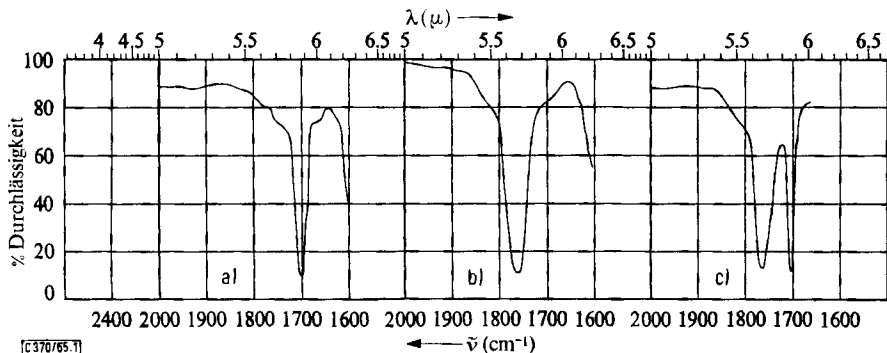
Einen ersten Anhaltspunkt für die Irreversibilität der Umlagerung erhielten wir aus den bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen UV-Spektren des frisch destillierten Isomerengemisches. Bei 60° veränderte sich die Absorption in *n*-Heptanlösung innerhalb von 2 Stunden

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: A. Roedig und G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. **659**, 1 (1962); s. a. A. Roedig, G. Märkl und S. Schödel, Angew. Chem. **69**, 240 (1957).

stetig und blieb jeweils nach Abkühlung auf Raumtemperatur in der veränderten Form erhalten. Das IR-Spektrum des Gemisches (in Tetrachlorkohlenstoff) zeigt zwei Carbonyl-Valenzschwingungsbanden, eine im Aldehyd-Carbonylbereich bei  $5.87 \mu$  ( $1704/\text{cm}$ ), die andere im kürzerwelligen Säurechlorid-Carbonylbereich bei  $5.67 \mu$  ( $1764/\text{cm}$ )<sup>2</sup>. Erhitzt man die Tetrachlorkohlenstofflösung zum Sieden, so verschwindet die Bande bei  $5.87 \mu$  allmählich vollständig, während die bei  $5.67 \mu$  ständig an Intensität zunimmt und schließlich konstant bleibt. Anschließend läßt sich das Säurechlorid **2** durch erneute Destillation in reiner Form gewinnen.

Die Umlagerung läßt sich auch NMR-spektroskopisch in Tetrachlorkohlenstoff (gegen TMS als Standard) eindeutig verfolgen. Das scharfe Singulett des Aldehydprotons bei  $9.60 \text{ ppm}$  ( $0.40 \tau$ ) wird im Verlaufe der Reaktion allmählich durch das Signal des olefinischen Protons bei  $6.77 \text{ ppm}$  ( $3.23 \tau$ ) verdrängt, das zum Schluß allein übrig bleibt.

Um den thermolabilen Aldehyd **1** zu isolieren, mußte die früher angewandte Aufarbeitungsmethode unter Vermeidung der Destillation einer Temperatur von etwa  $0^\circ$  angepaßt werden. Unter den im Versuchsteil geschilderten Bedingungen gelingt es so, den Aldehyd in guter Ausbeute absolut rein zu erhalten. Die gelbe, nahezu geruchlose, aber stark tränenreizende Flüssigkeit rötet fuchsinschweflige Säure. Fehlingsche Lösung wird beim Erhitzen langsam reduziert<sup>3</sup>. Bei starker Abkühlung erstarrt die Flüssigkeit zu einer fast farblosen, glasigen Masse, die bei etwa  $-10^\circ$  undurchsichtig weiß wird und bei  $+6^\circ$  schmilzt. In siedendem Tetrachlorkohlenstoff lagert sich **1** innerhalb von 4 Stunden quantitativ in **2** um. Abbild. 1 a–c zeigt den Carbonylbereich der IR-Spektren von **1**, **2** und des infolge partieller Umlagerung entstandenen Isomergemisches.



Abbild. 1. IR-Spektren (Carbonylbereich) in Tetrachlorkohlenstoff

- Perchlorpentadien-(1.3)-al-(5) (**1**)
- 1H-Tetrachlor-pentadien-(1.3)-säure-(5)-chlorid (**2**)
- Gemisch von **1** und **2**

**1** ist nur in eingefrorenem Zustand unter strengem Feuchtigkeitsausschluß einige Wochen unverändert haltbar. Bei Raumtemperatur läßt sich der Beginn der Umlage-

<sup>2</sup> Zum Vergleich: CO-Bande des Trichloracroleins  $5.89 \mu$  ( $1698/\text{cm}$ ) (in kapillarer Schicht); CO-Bande des Perchlorpentadien-(1.3)-säure-(5)-chlorids  $5.68 \mu$  ( $1761/\text{cm}$ ) und des 1-Phenyl-tetrachlorpentadien-(1.3)-säure-(5)-chlorids  $5.69 \mu$  ( $1757/\text{cm}$ ); s. A. Roedig, G. Märkl und V. Schaal, Chem. Ber. **95**, 2844 (1962).

<sup>3</sup> Die Reduktion wird durch das bei der Haloformspaltung und Fragmentierung gebildete Formiat bewirkt (s. weiter unten).

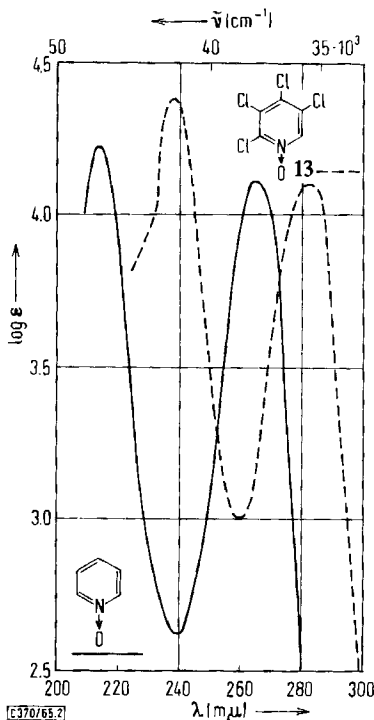




Das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon **10a** und das von **2** abgeleitete 2,4-Dinitro-phenylhydrazid **12a** ergaben unter vergleichbaren milden Bedingungen das gleiche Pyridon **11a**.

In Analogie zu dem Ringschluß **10**→**11** der sonstigen *N*-haltigen Carbonylderivate ist zu erwarten, daß bei der Umsetzung von **1** mit Hydroxylamin über die Stufe des Oxims **10b** hinaus das *N*-Hydroxy-pyridon **11b** entsteht. Das Hydroxylaminderivat  $C_5HCl_4NO$ <sup>1)</sup> enthält jedoch ein Chloratom mehr und eine Hydroxylgruppe weniger als dieses. Perchlorcyclopentadien-(1,3)-on-(5)-oxim, das der Summenformel entspricht und dessen Bildung aus **1** leicht verständlich wäre, besitzt ganz andere Eigenschaften<sup>11)</sup>. Eine weitere Möglichkeit wäre die der Bildung eines Pyridin-*N*-oxids **13**, indem das Oxim **10b** beim Ringschluß Chlorwasserstoff abspaltet.

Tatsächlich stimmen die UV-Spektren des Hydroxylaminderivates und des zum Vergleich aufgenommenen unsubstituierten Pyridin-*N*-oxids<sup>12)</sup> (Abbild. 2) im Habitus gut überein. Die Maxima der Chlorverbindung ( $\lambda_{max_1}$  238 m $\mu$ ,  $\log \epsilon_1$  4.38 und  $\lambda_{max_2}$  282 m $\mu$ ,  $\log \epsilon_2$  4.10) sind gegenüber der chlorfreien Verbindung ( $\lambda_{max_1}$  213 m $\mu$ ,  $\log \epsilon_1$  4.22 und  $\lambda_{max_2}$  265 m $\mu$ ,  $\log \epsilon_2$  4.11) lediglich um 25 bzw. 17 m $\mu$  nach längeren Wellen verschoben, was durchaus den Erwartungen entspricht.

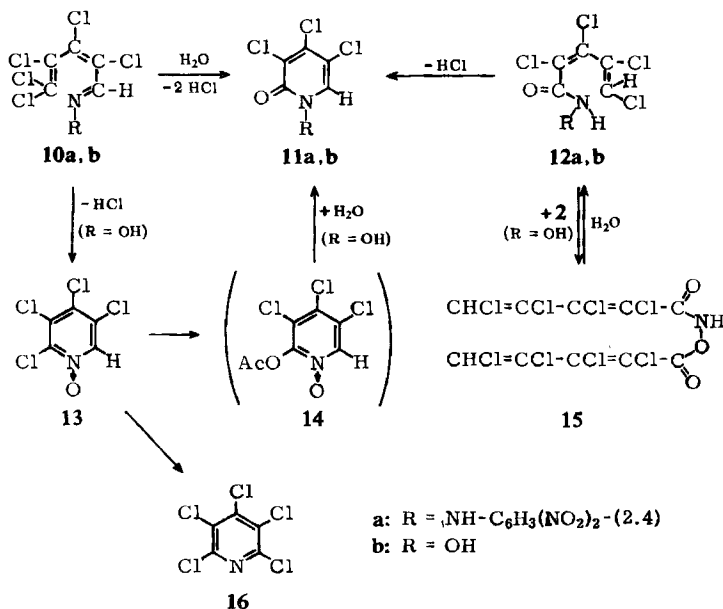


Abbild. 2  
UV-Spektren von Pyridin-*N*-oxid und von  
2,3,4,5-Tetrachlor-pyridin-*N*-oxid (**13**)  
in  $4.5 \cdot 10^{-5} m$  Äthanollösung

<sup>11)</sup> A. Roedig und L. Hörnig, Chem. Ber. **88**, 2003 (1955).

<sup>12)</sup> Dargestellt nach E. Ochiai, J. org. Chemistry **18**, 534 (1953); O. H. Bullitt jr. und J. T. Maynard, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1370 (1954).

Der endgültige Beweis für die Richtigkeit von Formel 13 wurde durch Behandlung des Hydroxylaminderivates mit Sulfurylchlorid erbracht, wobei nahezu quantitativ Perchlorpyridin (16)<sup>13</sup> entstand. Pyridin-*N*-oxid selbst liefert unter ähnlichen Bedingungen 2- und 4-Chlor-pyridin neben geringen Mengen von 16<sup>14</sup>.



Ebenso wie sich das Hydroxylamin gegenüber 1 als typischer Außenseiter der *N*-haltigen Carbonylreagenzien verhält, so fügt es sich auch bei der Einwirkung auf das Säurechlorid 2 nicht ohne weiteres in das übliche Reaktionsschema  $12 \rightarrow 11$  ein. Die schon bei Raumtemperatur in kurzer Zeit beendete Umsetzung führt weder zur Hydroxamsäure 12b noch zum Hydroxypyridon 11b. Statt dessen erhält man die *O*-Acyl-hydroxamsäure 15. Die direkte Bildung von *O*-Acylderivaten der Hydroxamsäuren aus Säureanhydriden mit Hydroxylamin ist bekannt<sup>15</sup>. Behandelt man 15 mit  $2n$  NaOH, so sollte es zur freien Hydroxamsäure hydrolysiert werden. Man erhält auch ein Produkt, das methanolische Eisen(III)-chloridlösung tiefrot färbt, aber in seiner Zusammensetzung nicht der Hydroxamsäure 12b, sondern dem *N*-Hydroxypyridon 11b entspricht.

Bemerkenswert ist, daß man 11b auch von 13 aus erreichen kann. Beim Erhitzen von 13 mit einem Gemisch von Acetanhydrid und Eisessig wird das Chloratom in 2-Stellung nucleophil gegen einen Acetoxyrest ausgetauscht, worauf dann das primär gebildete Acetoxypyridin-*N*-oxid 14 der Hydrolyse zu 11b anheimfällt.

<sup>13</sup>) A. Roedig und K. Grohe, Chem. Ber. **98**, 923 (1965).

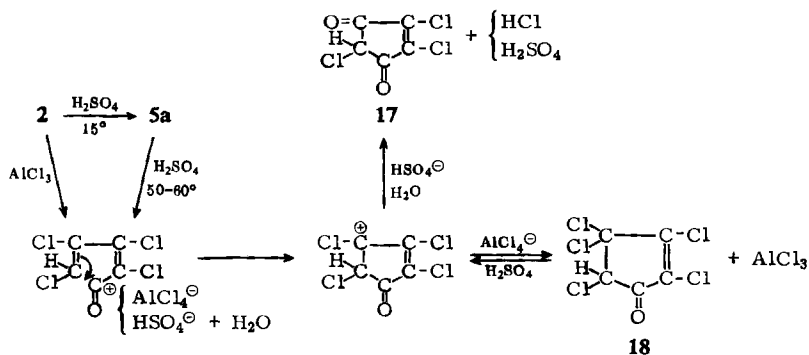
<sup>14</sup>) B. Bobrański, L. Kochańska und A. W. Kowaleska, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2385 (1938).

<sup>15</sup>) A. Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 704 (1892); A. Miolati, ebenda **25**, 699 (1892).

Sowohl die Austauschbarkeit von Chloratomen in Pyridon-*N*-oxid-Derivaten<sup>16)</sup> als auch die Hydrolyseempfindlichkeit der Acetoxy-pyridin-*N*-oxide<sup>17)</sup> lassen sich an Literaturbeispielen belegen. Pyridon-*N*-oxid selbst gibt mit Acetanhydrid 2-Acetoxy-pyridin, das sehr leicht zum Pyridon-(2) hydrolysiert wird<sup>18)</sup>.

Ebenso wie das Säurehydrazid **12a** zeichnen sich die vom Säurechlorid **2** bzw. der Carbonsäure **5a** abgeleiteten Amide durch große Ringschlußneigung aus<sup>1)</sup>. Die Pyridonbildung tritt wesentlich leichter ein als bei den Amiden der Carbonsäuren **5b**<sup>19)</sup> und **5c**<sup>20)</sup>. Von geringfügigen graduellen Abweichungen abgesehen zeigen die Säuren **5a–c** und ihre Derivate in allen bisher untersuchten Reaktionen keine Unterschiede. Bei 150–200° gehen alle drei Säuren in die entsprechenden Pyrone über.

Es ist daher nicht verwunderlich, daß sich **2** gegenüber Aluminiumchlorid als cyclisierendem Agens ganz genauso verhält wie die Chloride von **5b** und **5c**<sup>21)</sup>. Für das so in guter Ausbeute erhältliche Cyclopentenonderivat **18** sind verschiedene andere Darstellungsweisen bekannt<sup>22,23)</sup>. Mit konz. Schwefelsäure wandelt sich das Monoketon **18** in das Diketon **17** um, das auch aus **2** mit konz. Schwefelsäure bei 50–60° direkt erhältlich ist. Hierbei wird möglicherweise der Weg über die Carbonsäure **5a** beschritten, die sich unter der Wirkung von konz. Schwefelsäure bereits bei 15° aus **2** bildet und bei 50–60° ebenfalls zu **17** cyclisiert. Ein ganz entsprechendes Verhalten gegenüber konz. Schwefelsäure zeigt auch die Säure **5b**<sup>19)</sup>.



Die weitgehende Übereinstimmung der Säuren **5a–c** und ihrer Derivate namentlich bei Ringschlußreaktionen und das davon grundverschiedene Verhalten der 3H-Tetrachlor-pentadien-(1.3)-säure-(5) und ihrer Derivate<sup>24)</sup> läßt den mit hoher Wahrscheinlichkeit richtigen Schluß zu, daß die drei Säuren **5a–c** sämtlich ebenso wie **1** an der  $\alpha,\beta$ -Doppelbindung *cis*-konfiguriert sind.

16) K. Thomas und D. Jerchel, *Angew. Chem.* **70**, 719–737 (1958).

17) E. Ochiai, *J. org. Chemistry* **18**, 534 (1953), daselbst weitere Literaturzitate.

18) M. Katada, *J. pharm. Soc. Japan* **67**, 51 (1947), *C. A.* **45**, 9536 (1951); J. H. Markgraf, H. B. Brown jr., S. C. Mohr und R. G. Peterson, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 958 (1963).

19) A. Roedig und G. Märkl, *Liebigs Ann. Chem.* **636**, 1 (1960).

20) A. Roedig, G. Märkl und V. Schaal, *Chem. Ber.* **95**, 2844 (1962).

21) G. Märkl, A. Roedig und V. Schaal, *Chem. Ber.* **95**, 2852 (1962).

22) Th. Zincke und K. H. Meyer, *Liebigs Ann. Chem.* **367**, 10 (1909).

23) H. J. Prins, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **65**, 455 (1946); J. S. Newcomer und E. T. McBee, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 946 (1949).

24) A. Roedig, H. G. Kleppe und G. Märkl, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.

Die Arbeit wurde durch Sachbeihilfen der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und des *Fonds der Chemie* sowie durch Chemikalienspenden der *Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen*, wesentlich gefördert. Ganz besonderen Dank schulden wir der *Hooker-Chemical Corporation, Niagara Falls, New York*, für die kostenlose Überlassung von Perchlorpentadiensäure.

### Beschreibung der Versuche

*Perchlorpentadien-(1.3)-al-(5)* (1): Die Darstellung aus *Perchlorpentadien-(1.3)-säure-(5)-methylester* und  $LiAlH_4$  erfolgt nach den früheren Angaben<sup>1)</sup>, ebenso die Aufarbeitung bis zur Herstellung der Hydrogensulfidverbindung. Zur Gewinnung von reinem **1** werden 25 g Hydrogensulfidverbindung in 100 ccm Eiswasser in einem auf 0° gekühlten Scheidetrichter mit 100 ccm eiskaltem Äther überschichtet und portionsweise mit einer eiskalten Lösung von 18 g krist. Natriumcarbonat in 100 ccm Wasser versetzt. Der milchig trüb abgeschiedene Aldehyd wird unter mehrmaligem Nachäthern jeweils sofort durch Schütteln in die Ätherphase übergeführt, die man nach dem Waschen mit eiskaltem Wasser bei 0° über Natriumsulfat trocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers i. Vak. bei 0° wird das zurückbleibende gelbe Öl noch mindestens 10 Stdn. bei 0° im Vakuumexsikkator über  $P_2O_5$  getrocknet und dann über Trockeneis aufbewahrt. Schmp. 6°. Ausb. 15 g (85%);  $n_D^{20}$  1.5725.

$C_5HCl_5O$  (254.3) Ber. Cl 69.70 Gef. Cl 70.20

*1H-Tetrachlor-pentadien-(1.3)-säure-(5)-chlorid* (2): Die Lösung von 10 g reinem **1** oder des früher beschriebenen Isomerengemisches  $1/2$ <sup>1)</sup> in 50 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff wird 5 Stdn. unter strengem Feuchtigkeitsausschluß rückfließend erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. geht das *Säurechlorid* als schwach grünlichgelbe, charakteristisch riechende Flüssigkeit vom Sdp.<sub>0.1</sub> 52° über;  $n_D^{20}$  1.5589. Ausb. (bez. auf **1**) 9.5 g (95%).

$C_5HCl_5O$  (254.3) Ber. C 23.61 H 0.40 Cl 69.70 Gef. C 23.72 H 0.15 Cl 69.19

*3.4.5-Trichlor-pyron-(2)* (3): 2.00 g **1** in 20 ccm absol. *Eisessig* werden unter Feuchtigkeitsausschluß 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Die nach Entfernen des Eisessigs i. Vak. verbleibende Substanz wird in Äther aufgenommen und mit 5-proz.  $NaHCO_3$ -Lösung sowie mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wird bei 0.1 Torr (100° Badtemp.) sublimiert und aus Benzin umkristallisiert. Ausb. 1.11 g (71%). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzin (50–70°) beträgt der Schmp. und Misch-Schmp.<sup>1)</sup> 102°.

*3.5-Dichlor-4-mercapto-2-thio-pyron-(2)* (4): 1.25 g **1** in 100 ccm Äther werden bei Raumtemperatur etwa 15 Min. mit einer wäbr. Lösung von überschüss. *Natriumhydrogensulfid* geschüttelt. Die gelbbraune Ätherschicht wird abgetrennt und verworfen. Aus der dunkelbraunen wäbr. Lösung scheidet sich beim Ansäuern unter  $H_2S$ -Entwicklung ein rotbraunes Öl ab, das rasch erstarrt. Diese Masse wird eine Stde. bei 40–50° mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung extrahiert, worauf sich beim Ansäuern schwach gelbliche Flocken abscheiden, die nach dem Trocknen bei 0.05 Torr sublimiert werden. Nach mehrmaliger Umkristallisation aus Chloroform/Petroläther erhält man orangefarbene Kristalle vom Schmp. 112–114°.

$C_5H_2Cl_2OS_2$  (213.1) Ber. C 28.18 H 0.95 Cl 33.28 Gef. C 28.16 H 0.64 Cl 33.35

*Diacetat* von **1**: 1.25 g **1** werden, in 5 ccm konz. Schwefelsäure suspendiert, mit 1.0 ccm *Acetanhydrid* versetzt, wobei sich das Gemisch stark erwärmt. Das beim Eingießen in Wasser abgeschiedene, gelbliche Öl erstarrt alsbald. Farblose Kristalle vom Schmp. 88.5–89.5° (nach Sublimation unter 0.1 Torr und Umkristallisation aus Petroläther).

$C_9H_7Cl_5O_4$  (356.4) Ber. C 30.33 H 1.98 Cl 49.74 Gef. C 30.39 H 1.37 Cl 51.15



*Perchlorpentadien-(1.3)-säure-(5)* (**5b**): 1 g **1** wird bei Raumtemperatur 2 Tage lang mit einer nach l. c.<sup>25)</sup> bereiteten *Peressigsäurelösung* aufbewahrt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhält man 1 g (94%) farblose Kristalle vom Schmp. und Misch-Schmp. 125° (aus Petroläther).

*1.1.2.3.4-Pentachlor-5-phenyl-pentadien-(1.3)-ol-(5)* (**6**): Der aus 0.4 g Magnesium und 2 g *Brombenzol* in 10 ccm absol. Äther bereiteten Grignard-Lösung werden unter Außenkühlung mit Eis tropfenweise 2.5 g **1** in 10 ccm absol. Äther zugesetzt, wobei sich die Mischung orangerot färbt. Nach 2stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur wird auf Eis gegossen, dem 10 ccm *2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* zugesetzt sind. Nach üblicher Aufarbeitung isoliert man aus dem Äther ein orangefarbenes Öl, das bei 0° erstarrt. Ausb. 2.0 g (58%) farblose, derbe Kristalle vom Schmp. 83.5–84.5° (aus Petroläther 50–70°).

IR (KBr): OH-Bande bei 3.03  $\mu$  (3300/cm).

C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>5</sub>O (332.5) Ber. C 39.73 H 2.13 Cl 53.32 Gef. C 39.82 H 2.16 Cl 52.54

*2-[Pentachlor-butadienyl-(1.3)]-1.3-diphenyl-imidazolidin* (**7**): 1.7 g **1** in 5 ccm Methanol und 15 ccm einer nach l. c.<sup>5)</sup> dargestellten Lösung von *1.2-Dianilino-äthan* werden 5 Min. auf 60° erwärmt. Nach 3 Tagen bei Raumtemperatur und Verdampfen des Lösungsmittels bei 12 Torr erhält man 1.6 g gelbbraune Kristalle; Ausb. 1.0 g (56%) vom Schmp. 101–102.5° (nach wiederholter Umkristallisation aus Methanol).

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (448.6) Ber. C 50.87 H 3.38 Cl 39.52 N 6.24  
Gef. C 50.95 H 3.70 Cl 39.24 N 6.62

*Haloformspaltung und Fragmentierung von 1*: 10 g **1** werden mit 30 ccm wäbr. *2n NaOH* 30 Min. bei Raumtemperatur lebhaft gerührt. Dann schüttelt man mit Äther aus, trocknet über Natriumsulfat und erhält nach mehrfacher Destillation 3.0 g (40%) *Perchlorbutenin* (**9**) vom Sdp.<sub>12</sub> 62–64°;  $n_D^{20}$  1.5610

C<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> (189.9) Ber. C 25.29 H 0.00 Cl 74.69 Gef. C 24.91 H 0.19 Cl 74.65,

sowie 4.0 g (30%) *1H-Pentachlor-butadien-(1.3)* (**8**) vom Sdp.<sub>13</sub> 80–82°,  $n_D^{20}$  1.5512; Lit.<sup>6)</sup> Sdp.<sub>12</sub> 78–79°,  $n_D^{20}$  1.5516.

C<sub>4</sub>HCl<sub>5</sub> (226.3) Ber. C 21.23 H 0.45 Cl 78.32 Gef. C 21.26 H 0.57 Cl 78.18

Zum Nachweis des *Formiats* wurde ein Teil der wäbr.-alkalischen Lösung nach dem Ausäthern mit 0.1 *n* KMnO<sub>4</sub> versetzt, wobei sofort Reduktion eintrat. Der Rest der Lösung wurde i. Vak. zur Trockne eingedampft mit 5 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und bei 60–70° ein Stickstoffstrom hindurchgeleitet, der je eine Waschflasche mit 10 ccm Wasser, 0.05 *m* PdCl<sub>2</sub> und Barytlaug passierte. Nach etwa 1 Min. färbte sich die Palladiumchloridlösung rotbraun, nach 5 Min. schwarzbraun. In der Barytlaug fiel ein dichter Niederschlag von Bariumcarbonat aus.

*1H-Tetrachlor-pentadien-(1.3)-säure-(5)-[2.4-dinitro-phenylhydrazid]* (**12a**): 2.5 g **2** werden mit 2.0 g *2.4-Dinitro-phenylhydrazin* in *2n HCl* 15 Stdn. bei Raumtemperatur geschüttelt. Das gelbe pastöse Produkt wird auf Ton abgepreßt und unterhalb 50° aus wäbr. Aceton umkristallisiert: 1.1 g (27%) grünlichgelbe, verfilzte Nadeln, die sich, *rasch* erhitzt, bei 145° rötlich verfärben und den Zers.-P. 162–165° besitzen.

IR (KBr): Carbonylbande bei 5.93  $\mu$  (1686/cm).

C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (416.0) Ber. C 31.74 H 1.46 Cl 34.07 N 13.46  
Gef. C 31.98 H 1.74 Cl 34.10 N 13.86

<sup>25)</sup> Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 8, S. 41, Verlag G. Thieme, Stuttgart 1952.

### 3.4.5-Trichlor-1-[2.4-dinitro-anilino]-pyridon-(2) (11a)

a) Aus dem 2.4-Dinitro-phenylhydrazon **10a**: 200 mg **10a** in 3 ccm Eisessig werden 10 Min. auf 80–90° erwärmt. Beim Abkühlen scheiden sich 120 mg (69%) zitronengelbe Kristalle vom Zers.-P. 251–252° ab; Lit.<sup>1)</sup>; 251–252°.

b) Aus dem 2.4-Dinitro-phenylhydrazid **12a**: 1.0 g **12a** in 4 ccm Benzol wird auf eine Aluminiumoxid-Säule (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach Brockmann, Akt.-St. 1) aufgetragen und mit Aceton eluiert; 0.8 g (88%) zitronengelbe Kristalle vom Zers.-P. 251–252° (aus wäbr. Aceton). **11a** entsteht auch beim langsamen Erhitzen von **12a**, wobei dieses oberhalb seines Zers.-P. (162–165°) fest bleibt und sich erst bei 251° zersetzt.

2.3.4.5-Tetrachlor-pyridin-N-oxid (**13**): 3.0 g **1** in 25 ccm Äthanol werden bei Raumtemperatur mit 0.9 g Hydroxylaminhydrochlorid und 1.5 g Natriumacetat in 10 ccm Wasser versetzt. Während 3 Stdn. scheidet sich das Reaktionsprodukt allmählich ab. Durch Zugabe von 0.5 g Natriumacetat in 3 ccm Wasser wird die Kristallisation bei 0° vervollständigt. Reinigung durch Sublimation unter 0.1 Torr und Umkristallisation aus Äthanol erbringt 1.5 g (55%) farblose Kristalle von charakteristischem Geruch. Schmp. und Misch-Schmp.<sup>1)</sup> 175–176°.

Perchlorpyridin (**16**): 5.0 g **13** werden bei Raumtemperatur mit 25 ccm Sulfurylchlorid versetzt, wobei sich die Mischung schwach erwärmt. Nach 30 Min. erhitzt man noch 10 bis 12 Stdn. zum Sieden und dampft anschließend das überschüss. Sulfurylchlorid auf dem Wasserbad ab. Der Rückstand wird mehrmals aus Methanol und Petroläther umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp.<sup>13)</sup> der farblosen glänzenden Kristalle 123–124°. Rohausb. 4.9 g (92%).

N.O-Bis-[1H-tetrachlor-pentadien-(1.3)-oyl-(5)]-hydroxylamin (**15**): 1.25 g **2** in 10 ccm Eisessig werden bei Raumtemperatur mit 0.7 g Hydroxylaminhydrochlorid und 1.7 g Natriumacetat in 5 ccm verd. Essigsäure versetzt. Bereits nach einer Min. scheidet sich **15** aus der gelben Lösung nahezu quantitativ und farblos ab. Ausb. 1.00 g (91%). Aus 80-proz. Äthanol lange farblose, eigentümlich riechende Nadeln vom Schmp. 135° (unter HCl-Entwicklung und Rotfärbung).

C<sub>10</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub>NO<sub>3</sub> (468.8) Ber. C 25.62 H 0.64 Cl 60.50 N 2.99  
Gef. C 25.84 H 0.85 Cl 60.20 N 3.31

### 3.4.5-Trichlor-1-hydroxy-pyridon-(2) (11b)

a) Aus der O-Acyl-hydroxamsäure **15**: 1.0 g **15** wird bei Raumtemperatur mit 15 ccm wäbr. 2n NaOH verrührt. Aus der gelben Lösung fällt nach etwa 5 Min. ein Niederschlag aus, der sich nach Zugabe von 10 ccm Wasser wieder löst. Man säuert mit 2n HCl an und extrahiert mit Äther. Die Ätherlösung wird mit 5-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt, diese erneut angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers wird das zurückbleibende nahezu farblose Produkt unter 0.1 Torr (120° Badtemp.) sublimiert. Ausb. 0.3 g (66%) farblose, derbe Kristalle vom Schmp. 202–203° (mehrfach aus wäbr. Methanol).

C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (214.5) Ber. C 28.01 H 0.90 Cl 49.59 N 6.54  
Gef. C 28.13 H 0.89 Cl 49.40 N 6.56

Die Substanz färbt methanol. FeCl<sub>3</sub>-Lösung tiefrot und ist in Natriumhydrogencarbonatlösung unlöslich. Wahrscheinlich hat sie sich aus der Hydroxamsäure **12b** erst im Verlaufe der Sublimation gebildet.

b) Aus dem Pyridin-N-oxid **13**: 5.0 g **13** werden mit 25 ccm Acetanhydrid und 10 ccm 95-proz. Eisessig 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibende farblose Produkt schmilzt bei 118–120° (vermutlich **14**). Aus wäbr. Methanol 3.3 g (70%) farblose Kristalle vom Schmp. 202–203°.

*1.2.3.3.4-Pentachlor-cyclopenten-(1)-on-(5)* (**18**): Innerhalb von 5 Min. werden bei Raumtemperatur 5 g wasserfreies  $AlCl_3$  zu 7.7 g **2** in 50 ccm Schwefelkohlenstoff portionsweise zugesetzt. Die zunächst gelbe Mischung färbt sich bald tiefrot. Man erhitzt noch 2 Stdn. zum Sieden, gießt auf Eis und wäscht die organische Schicht mehrmals mit Wasser aus. Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid wird das beim Abdampfen verbleibende Produkt aus Petroläther (50–70°) umkristallisiert. Derbe farblose Kristalle vom Schmp. 82° (Lit.<sup>23</sup>): 82–83°. Ausb. 6.2 g (83%). Weitere Identifizierung durch Überführung in Perchlorindenon (Schmp. 148–149°) nach l. c.<sup>23</sup>).

*1H-Tetrachlor-pentadien-(1.3)-säure-(5)* (**5a**): 2.5 g **2** werden mit 20 ccm konz. Schwefelsäure 20 Min. lang bei 15° kräftig gerührt, wobei sogleich heftige HCl-Entwicklung einsetzt. Nach Aufgießen auf Eis wird die ausgefallene Säure aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 1.6 g (66%) farblose Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp.<sup>1)</sup> 79–81°.

IR (KBr): Carbonylbande bei 5.86  $\mu$  (1706/cm).

*1.2.4-Trichlor-cyclopenten-(1)-dion-(3.5)* (**17**): 2.5 g **2** werden mit 20 ccm konz. Schwefelsäure bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung bei 50–60° kräftig gerührt. Beim Aufgießen auf Eis scheidet sich **17** aus dem tiefbraunen Reaktionsprodukt ab. Rohausb. 1.1 g (55%). Schmp. der farblosen, nach einigen Tagen bräunlich verfärbten Kristalle 67–68°, aus Petroläther (50–70°); Lit.<sup>19, 23</sup>): 68°. [370/65]