

Alfred Roedig, Hans-Georg Kleppe und Gottfried Märkl

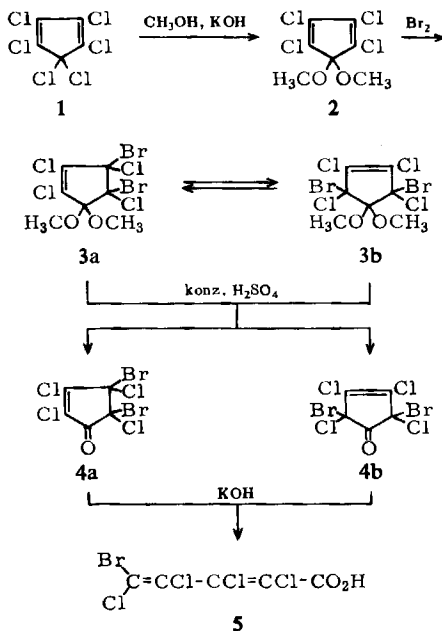
Notiz zur Darstellung der 1.2.3.4-Tetrachlor-1-brom-pentadien-(1.3)-säure-(5) aus Hexachlorcyclopentadien

Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

(Eingegangen am 31. Juli 1965)

Im Rahmen einer Versuchsreihe über Umlagerungen vinyloger Carbonsäurechloride mit dem C₅-Dien-Carbonylsystem, die wir am Perchlorpentadien-(1.3)-al-(5)¹⁾ begonnen haben, besitzt die 1.2.3.4-Tetrachlor-1-brom-pentadien-(1.3)-säure-(5) (5) als Ausgangsmaterial Interesse²⁾.

Die Synthese dieser Säure nach einem Verfahren von Newcomer und McBee³⁾ durchläuft, ausgehend von Hexachlorcyclopentadien (1), die Stufen 2, 3 und 4.



In Substanz isoliert wird nur 2. Das Bromierungsprodukt des Ketals 2 soll nach der Behandlung mit konz. Schwefelsäure und dem Aufnehmen in 10-proz. Kalilauge beim Ansäuern direkt die Säure 5 liefern. Nach diesen sehr kurzen Angaben war es uns nicht ohne weiteres möglich, 5 in die Hand zu bekommen. Eine genaue Vorschrift, nach der die Säure aus dem Ketal 2 in 70-proz. Rohausbeute gut reproduzierbar zugänglich ist, findet sich im Versuchsteil.

1) A. Roedig und G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. **659**, 1 (1962); A. Roedig, R. Kohlhaupt und G. Märkl, Chem. Ber. **99**, 698 (1966).

2) A. Roedig, H.-G. Kleppe, R. Kohlhaupt, G. Märkl, W. Ruch und H. Schaller, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

3) J. S. Newcomer und E. T. McBee, J. Amer. chem. Soc. **71**, 946 (1949).

Weiterhin wird in der zitierten Veröffentlichung die Darstellung eines Tetrachlor-dibrom-cyclopentenons **4** vom Schmp. 156–157° aus **2** beschrieben, wobei die Zwischenstufe **3** ebenfalls nicht näher charakterisiert, sondern (als nach dem Abdampfen des überschüssigen Broms und des Lösungsmittels zurückbleibende viskose Flüssigkeit) mit konz. Schwefelsäure weiterbehandelt wird. In unseren Versuchen war die Verbindung vom Schmp. 156–157° niemals zu fassen. Wir erhielten stattdessen unter verschiedenen Bedingungen eine Substanz vom Schmp. 114°, deren Elementaranalyse einwandfrei für **4** spricht⁴⁾. Durch KOH-Behandlung läßt sie sich glatt in das Kaliumsalz von **5** überführen.

Bei dem als viskose Flüssigkeit beschriebenen Dibromketal handelt es sich nach unseren Erfahrungen um ein Gemisch von **3a** und **3b**. Bei 0° erstarrt es zu einer fast farblosen Masse, die sich weder durch Umkristallisation noch durch Hochvakuumdestillation in die Komponenten zerlegen läßt⁵⁾. Schließlich gelang die Reindarstellung eines der Dibromketale (Schmp. 94°) dadurch, daß wir das Rohprodukt kurze Zeit bei 18–20° mit konz. Schwefelsäure behandelten. Dabei fiel es im Gemisch mit dem Tetrachlor-dibrom-cyclopentenon **4** vom Schmp. 114° an, das ihm durch Alkalibehandlung zu **5** leicht zu entziehen war. Bei längerer Einwirkung von konz. Schwefelsäure wird **3** (Schmp. 94°) quantitativ in **4** (Schmp. 114°) verwandelt.

Das IR- und das UV-Spektrum des Tetrachlor-dibrom-cyclopentenons⁶⁾ lassen einen einwandfreien Rückschluß auf die Konstitution **4b** zu, wenn man sie mit denen der bekannten allylisomeren Hexachlor-cyclopentenone⁷⁾ vergleicht.

Die beiden Dibromketale unterscheiden sich charakteristisch in der Hydrolysegeschwindigkeit. Wegen der Resonanzstabilisierung des intermediär auftretenden Allylkations sollte **3a** rascher spaltbar sein als **3b**. Für das allein isolierbare Dibromketal (Schmp. 94°) ist daher die Struktur **3b** die wahrscheinlichere.

Die Arbeit wurde durch Sachmittel der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, des *Fonds der Chemie* und der *Farbenfabriken Bayer AG*, Leverkusen, unterstützt, wofür wir hiermit bestens danken.

Beschreibung der Versuche

1.2.3.4-Tetrachlor-1-brom-pentadien-(1.3)-säure-(5) (**5**): 270 g Ketal **2**³⁾ (Sdp.₁₂ 114–116°) in 500 ccm Chloroform werden unter Rühren bei Raumtemperatur langsam mit 200 g Brom versetzt und über Nacht sich selbst überlassen. Um das Lösungsmittel und überschüss. Brom vollständig zu entfernen, wird erhitzt, zuletzt bei 12 Torr auf 100°. Der gelbe, zähflüssige Rückstand (Gemisch der Dibromketale **3a** und **3b**) wird langsam in 1 l konz. Schwefelsäure eingegeben und die Mischung nach 2 Stdn. auf Eis gegossen. Die organische Schicht wird mehrmals mit Wasser gut durchgeschüttelt. Beim Abkühlen auf 10° erstarrt sie zu einem Kristallbrei (Gemisch der Dibromketone **4a** und **4b**), den man portionsweise unter starkem Rühren in 300 ccm 10-proz. Kalilauge so einträgt, daß die Temperatur nicht über 30° ansteigt. Man dekantiert alsdann die flüssigen Anteile vom nicht umgesetzten Keton und gibt zu letzterem

⁴⁾ Der angegebene Gesamthalogengehalt von 56.4% (ber. als Chlorid) für die Verbindung vom Schmp. 156–157° paßt nicht für **4**. Die übrigen Elemente wurden nicht bestimmt.

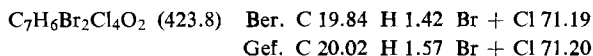
⁵⁾ Bei Raumtemperatur hat das Produkt breiartige Konsistenz. Bereits oberhalb 110° spaltet sich Brom ab.

⁶⁾ IR (in KBr): Carbonylbande bei 5.59 μ (1789/cm), UV (in n-Heptan): $\lambda_{\max} = 231 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4.11$.

⁷⁾ E. T. McBee, D. K. Smith und H. E. Ungnade, J. Amer. chem. Soc. 77, 559 (1955).

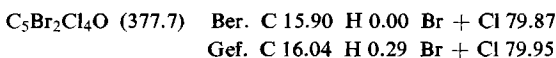
weitere 300 ccm 10-proz. Kalilauge hinzu. Dieselbe Operation wird nochmals mit 300 ccm 10-proz. Kalilauge wiederholt⁸⁾. Die vereinigten alkalischen Lösungen werden mit konz. Salzsäure angesäuert, bis sich kein Öl mehr abscheidet. Das Öl erstarrt im Kältebad alsbald zu einer gelbbraunen Kristallmasse, die im Vakuumexsikkator getrocknet wird. Rohausb. 230 g (71%), Schmp. 110–113°. Reinigung durch Umkristallisation aus Benzin (80–100°) oder Sublimation unter 0.01 Torr bei 110° Badtemp. Schmp. 117–118° (Lit.³⁾: 118–119°).

Tetrachlor-dibrom-cyclopentenon-dimethylketal (3b): 135 g des im vorigen Versuch dargestellten rohen Gemisches der Dibromketalen werden, ohne es i. Vak. von Resten des Lösungsmittels und des Broms zu befreien, als dunkelrote Flüssigkeit portionsweise innerhalb von 10 Min. bei 18–20° in 100 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen. Nach weiteren 5 Min. wird auf Eis gegossen und die organische Schicht abgetrennt⁸⁾. Nach Abkühlung auf –20° lassen sich daraus 16 g blaßgelbe Kristalle von rohem **4** absaugen. Das ölige Filtrat wird bei 30° unter intensivem Rühren und anfänglicher Außenkühlung in 150 ccm 10-proz. Kalilauge eingetropt und eine Stde. stehengelassen. Nach etwa 30 Min. gibt man noch 10 g festes Kaliumhydroxid zu. Die organische Schicht wird mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen von Lösungsmittelresten i. Vak. verbleiben 18 g **3b** als hellgelbe Kristalle. Schmp. 93–94° (unter Braunfärbung), nach mehrmaliger Umkristallisation aus Benzin.



Durch Ansäuern der alkalisch-wäßr. Lösung mit konz. Salzsäure gewinnt man 19 g rohe Säure **5** als Nebenprodukt.

Tetrachlor-dibrom-cyclopentenon (4b): 5 g **3b** vom Schmp. 93–94° werden 1 Stde. mit 10 ccm konz. Schwefelsäure bei 35° gerührt und 48 Stdn. bei 20–25° sich selbst überlassen. Nach dem Aufgießen auf Eis und üblicher Aufarbeitung erhält man 4.3 g (98%) rohes **4b**. Schmp. 113–114°, aus Benzin (50–70°).



⁸⁾ Die Ausbeute hängt wesentlich von der genauen Einhaltung dieser Bedingungen ab.