

Otto Scherer, Gerhard Hörlein und Hans Millauer

Darstellung und Umsetzungen von perhalogenierten α,β -ungesättigten Ketonen

Aus den Farbwerken Hoechst AG, vorm. Meister Lucius & Brüning, Frankfurt (Main)-Höchst

(Eingegangen am 29. Dezember 1965)

Monoalkoxy-Derivate perhalogenerter, offenkettiger oder cyclischer Olefine lassen sich mit Lewis-Säuren zu α,β -ungesättigten Ketonen umsetzen. Besonders beschrieben werden die Herstellung von perhalogeniertem Cyclobutenon und Cyclopentenon sowie deren Reaktionen.

Die Monoalkoxy-Derivate **1** und **6–9** von perhalogenierten, offenkettigen oder cyclischen Olefinen wurden nach literaturbekannten Methoden^{1–4)} aus den entsprechenden Fluor- oder Chlorolefinen durch Umsetzung mit einem Mol Alkoholat hergestellt.

Da die analytische Bestimmung der Alkoxy-Gruppen nach Zeisel bei allen Verbindungen versagte, wurden Lewis-Säuren zur Ätherspaltung eingesetzt. Entgegen der Mitteilung von *Shepard*²⁾, nach der die Verbindung **9** mit AlCl_3 nicht reagiert, fanden wir bei allen Alkoxyverbindungen **1** und **6–9** mit Lewis-Säuren eine eindeutig verlaufende Reaktion, die anstelle von Enolen α,β -ungesättigte Ketone lieferte. Je nach der Reaktionsfähigkeit der Ausgangssubstanz und der Lewis-Säure erfolgt dabei teilweiser oder völliger Halogenaustausch. Formal verläuft die Reaktion unter Abspaltung der Alkylgruppe und des hierzu allylständigen Halogens als Alkylhalogenid unter gleichzeitiger Wanderung der Doppelbindung.

Die einzelnen Reaktionen der Alkoxyverbindungen **1**, **6–9** mit AlCl_3 , AlBr_3 , BF_3 und SnCl_4 sind im Formelschema zusammengestellt. Die Umsetzung gelingt mit oder ohne Lösungsmittel und läßt sich an der Entwicklung der flüchtigen Alkylhalogenide verfolgen.

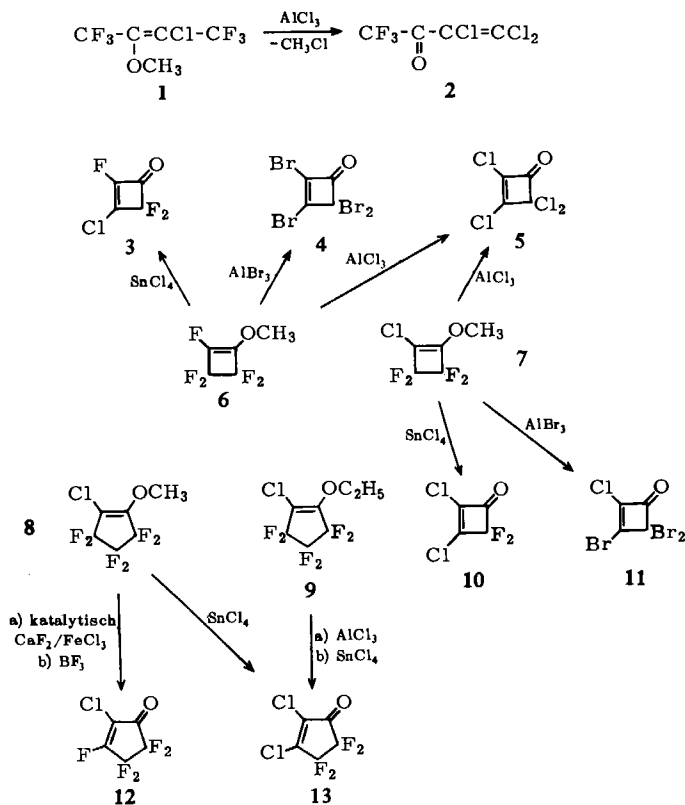
Die Reaktionsprodukte **2–5** und **10–13** werden nach Zersetzung der Lewis-Säure-Addukte mit Eiswasser durch Destillation erhalten. Durch *katalytische* Abspaltung des Alkylhalogenids läßt sich die Reaktion auch kontinuierlich gestalten. So führt die Pyrolyse von **8** in Gegenwart eines Eisenkatalysators bei $350–400^\circ$ unter Abspaltung von Methylfluorid unmittelbar zum 1.4.4.5.5-Pentafluor-2-chlor-cyclopenten-(1)-on (**3**) (**12**).

¹⁾ A. L. Henne und K. A. Latif, J. Indian chem. Soc. **30**, 809 (1953).

²⁾ R. A. Shepard, H. Lessoff, J. D. Domijan, D. B. Hilton und T. F. Finnegan, J. org. Chemistry **23**, 2011 (1958).

³⁾ J. D. Park, C. M. Snow und J. R. Lacher, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2343 (1951).

⁴⁾ J. T. Barr, K. E. Rapp, R. L. Pruett, C. T. Bahner, J. D. Gibson und R. H. Lafferty jr., J. Amer. chem. Soc. **72**, 4480 (1950).



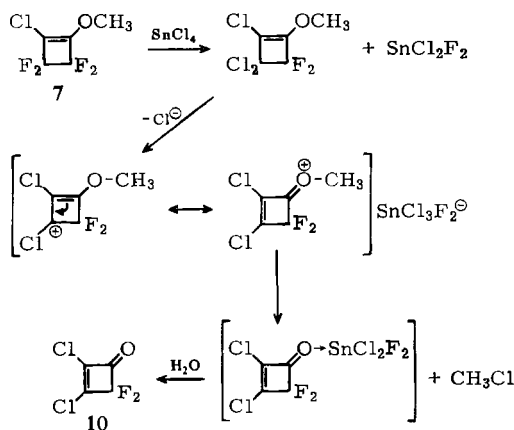
Das Perchlorcyclobutenon (5) und 4.4.5.5-Tetrafluor-1.2-dichlor-cyclopenten-(1)-on-(3) (13) waren bereits auf einem unabhängigen Weg synthetisiert worden^{5,6}, alle anderen Verbindungen sind bisher noch nicht beschrieben.

Folgender Reaktionsmechanismus wird anhand der Reaktion $7 \rightarrow 10$ vorgeschlagen: Zunächst erfolgt in der Allylstellung Halogenaustausch und dann unter Austritt eines Chlor-Anions Bildung des Carbonium-Kations, welches durch die Oxoniumstruktur mesomeriestabilisiert ist. Unter Abspaltung von Methylchlorid entsteht das Keton-Lewis-Säure-Addukt, welches durch Hydrolyse zum 4.4-Difluor-1.2-dichlor-cyclobuten-(1)-on-(3) (10) zersetzt wird. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches nach der Hydrolyse zeigte bei Anwendung von *einem* Mol SnCl_4 pro Mol 7 folgende Zusammensetzung: 91% Reaktionsprodukt 10 und 0.1% Ausgangssubstanz 7. Eine Erhöhung der SnCl_4 -Menge bringt keine Ausbeutesteigerung.

Die Konstitution der Verbindungen 2–5 und 10–13 ergibt sich aus den Analysen, den IR- und ^{19}F -NMR-Spektren (Tab.) sowie den Reaktionsprodukten.

⁵⁾ G. Maahs, *Angew. Chem.* **75**, 982 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 690 (1963); *Liebigs Ann. Chem.* **686**, 55 (1965).

⁶⁾ D. H. Campbell, *Dissertat.*, Purdue Univ. 1955, S. 83.

IR- und ^{19}F -NMR-Daten sowie Analysen der Ketone 2–5, 10–13 und 15

Verbindung	IR-Spektrum (cm^{-1})		^{19}F -NMR-Spektrum (ppm)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
	C=O	C=C			C	Cl	F	Br
2	1750	1560	+2.5*)	$\text{C}_4\text{Cl}_3\text{F}_3\text{O}$ (227.4)	Ber. 21.1 Gef. 21.3	46.7 46.3	25.0 24.3	
3	1830	1665	+38.5, +24.1 (2:1)**)	$\text{C}_4\text{ClF}_3\text{O}$ (156.5)	Ber. 30.6 Gef. 30.6	22.6 22.2	36.4 35.6	
4	1800	1540		$\text{C}_4\text{Br}_4\text{O}$ (383.7)	Ber. Gef.			83.2 85.5
5	1800	1580		$\text{C}_4\text{Cl}_4\text{O}$ (205.9)	Ber. 23.3 Gef. 23.7	68.8 68.4		
10	1830	1610	+33.6*)	$\text{C}_4\text{Cl}_2\text{F}_2\text{O}$ (173.0)	Ber. 27.7 Gef. 27.7	41.0 40.5	21.9 20.2	
11	1810	1545		$\text{C}_4\text{Br}_3\text{ClO}$ (339.3)	Ber. Gef.	10.5 10.7		70.5 69.7
12	1850	1660	+49.7, +45.5, +31.3 (2:2:1)*)	$\text{C}_5\text{ClF}_5\text{O}$ (206.5)	Ber. 29.1 Gef. 28.8	17.2 17.2	46.1 44.7	
13				$\text{C}_5\text{Cl}_2\text{F}_4\text{O}$ (223.0)	Ber. 26.9 Gef. 27.3	31.8 31.4	34.1 33.5	
15	1750	1600— 1640	+48.6***)	$\text{C}_5\text{HClF}_4\text{O}_2$ (204.5)	Ber. 29.4 Gef. 29.0	17.4 17.6	37.2 37.0	

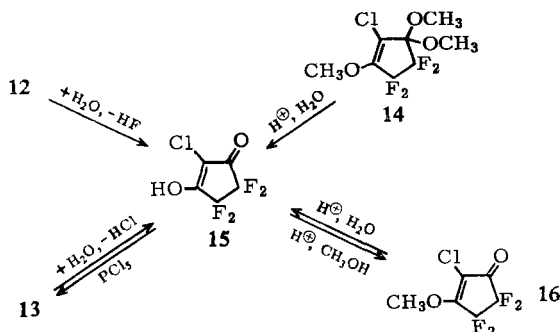
*) Aufgenommen mit dem Trüb Täuber KIS-25 ohne Lösungsmittel gegen Trifluoressigsäure als inneren Standard.

**) Aufgenommen mit dem Varian 56/60 ohne Lösungsmittel gegen Trifluorchlormethan, Werte wurden auf Trifluoressigsäure als inneren Standard umgerechnet.

***) Aufgenommen mit dem Trüb Täuber KIS-25 in Dimethylformamid gegen Trifluoressigsäure als inneren Standard.

Die Verbindungen 2, 4, 5 und 10 sind durch die Analysen und Spektren eindeutig festgelegt.

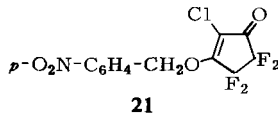
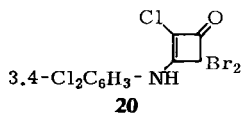
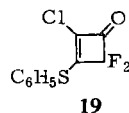
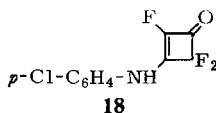
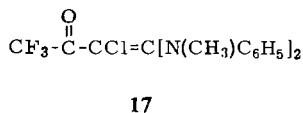
Die Struktur der Reaktionsprodukte 12 und 13 ergibt sich zusätzlich aus der Tatsache, daß bei der Hydrolyse in beiden Fällen 4.4.5.5-Tetrafluor-2-chlor-1-hydroxycyclopenten-(1)-on-(3) (15) entsteht.



15 besitzt die Acidität einer starken Mineralsäure, läßt sich mit Methanol zum Äther **16** umsetzen und mit Phosphorpentachlorid wieder in **13** überführen. Die hohe Acidität des Hydroxyketons **15** beruht neben dem induktiven Effekt der Halogenatome auf der Bildung eines symmetrisch-mesomeriestabilisierten Anions. Dessen Konstitution ergibt sich eindeutig aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum, das wegen der Molekülsymmetrie nur äquivalente Fluoratome anzeigt. *Stockel* und Mitarbb.⁷⁾ synthetisierten **15** ausgehend von 3.3.4.4.5.5-Hexafluor-1.2-dichlor-cyclopenten-(1). Einen ähnlichen Weg fanden wir durch Hydrolyse des literaturbekannten¹⁾ 4.4.5.5-Tetrafluor-2-chlor-1.3.3-trimethoxy-cyclopentens-(1) (**14**) mittels konz. Salzsäure.

Die Konstitution von **10** ergibt sich eindeutig aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum. Für die Verbindung **3** ist durch das ^{19}F -NMR-Spektrum die Stellung der beiden äquivalenten F-Atome festgelegt, nicht aber die des Cl- bzw. F-Atoms. Wir nehmen jedoch an, daß in Analogie zur Darstellung von **10** auch bei der gleichartigen Herstellung von **3** der Halogenaustausch ebenfalls in der reaktionsfähigen Allylstellung erfolgt; entsprechende Überlegungen gelten für **11**. Darüber hinaus reagieren bei der Aminolyse **3** unter Austritt von Chlor-Ion und **11** unter Austritt von Brom-Ion entsprechend ihrer Reaktivität als vinyloge Säurehalogenide. Deshalb scheint uns die Konstitution der Reaktionsprodukte **3** und **11** gleichfalls gesichert.

Die Verbindungen **2–5** und **10–13** sind als vinyloge Säurehalogenide nucleophilen Substitutionen allgemein zugänglich: mit Aminen, Alkoholen, Mercaptanen und Thiophenolen erhielten wir aus **3**, **10**, **11** und **12** die Derivate **18–21**. Von dem offenkettigen Butenon **2** konnten nur mit sekundären Aminen beständige Verbindungen erhalten werden, z. B. **17**.



⁷⁾ R. F. Stockel, M. T. Beacham und F. H. Megson, J. org. Chemistry **30**, 1629 (1965).

Beschreibung der Versuche

4.4.4-Trifluor-1.1.2-trichlor-buten-(1)-on-(3) (2): In eine Suspension von 52 g $AlCl_3$ in 100 ccm CS_2 werden bei Raumtemperatur 0.4 Mol (90 g) *1.1.1.4.4.4-Hexafluor-2-chlor-3-methoxy-buten-(2)* (1) getropft und das Reaktionsgemisch unter Rühren auf Rückflußtemperatur geheizt. Nach dem Abkühlen gießt man in Eiswasser, trennt das ausgeschiedene Öl ab und trocknet es mit Na_2SO_4 . Die Destillation über eine kleine Kolonne ergibt 52 g (57%) **2**, Sdp. 119–120°.

Aus dem Kondensat einer nachgeschalteten Kühlfalle werden gaschromatographisch⁸⁾ 22 g CH_3Cl ermittelt; CH_3F wurde nicht gefunden.

2.4.4-Trifluor-1-chlor-cyclobuten-(1)-on-(3) (3): In 1.0 Mol (174 g) *Perfluor-1-methoxy-cyclobuten-(1)* (6) wird bei Raumtemperatur unter Rühren 1 Mol (260 g) $SnCl_4$ gegeben und das Reaktionsgemisch auf 65° geheizt, wobei Gasentwicklung eintritt. Nach deren Beendigung hält man noch 30 Min. bei dieser Temperatur, kühlt auf Raumtemperatur ab und gießt die dabei erhaltene braune Suspension in Eiswasser. Nach der Aufarbeitung analog Beispiel 1 erhält man durch Destillation 115 g (67%) **3** mit Sdp. 81–82°.

Aus dem Kondensat einer nachgeschalteten Kühlfalle werden gaschromatographisch⁸⁾ 42 g CH_3Cl ermittelt; CH_3F wurde nicht gefunden.

Perbrom-cyclobuten-(1)-on-(3) (4): 0.75 Mol (200 g) *Aluminiumbromid* werden unter Rühren in 300 ccm Schwefelkohlenstoff suspendiert. Bei 40° tropft man 0.32 Mol (56 g) **6** zu. Nach beendeter Gasentwicklung wird noch 30 Min. bei dieser Temperatur gehalten, hierauf abgekühlt, mit Eiswasser zersetzt, die organische Phase abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffes erhält man 64 g (58%) **4** mit Sdp._{0,9} 82–85°.

Perchlor-cyclobuten-(1)-on-(3) (5)

a) In eine Suspension von 0.92 Mol (122 g) gepulvertem $AlCl_3$ in 200 ccm CS_2 werden bei Raumtemperatur unter Rühren 0.4 Mol (76 g) *3.3.4.4-Tetrafluor-2-chlor-1-methoxy-cyclobuten-(1)* (7) gegeben, wobei mit Eiswasser gekühlt werden muß. Nach beendeter Reaktion wird noch 30 Min. auf 40° gehalten, hierauf abgekühlt und auf Eiswasser gegossen. Nach der Aufarbeitung analog Beispiel 1 liefert die Destillation 42 g (51%) **5** mit Sdp.₁₅ 67° oder Sdp.₇₆₀ 146°. Die Identität mit der nach *Maahs*⁵⁾ hergestellten Verbindung ergibt sich aus der Gleichheit der IR-Spektren und der Brechungsindices.

In der Kühlfalle wurde ebenfalls nur CH_3Cl nachgewiesen.

b) 0.75 Mol (100 g) *Aluminiumchlorid* werden unter Rühren in 300 ccm CS_2 suspendiert. Bei 40° tropft man 0.32 Mol (56 g) *Perfluor-1-methoxy-cyclobuten-(1)* (6) zu, heizt noch 30 Min. auf 45° bis zur beendeten Gasentwicklung und versetzt mit Eiswasser. Nach der Aufarbeitung analog Beispiel 1 liefert die Destillation 30 g (45%) **5**. Die Identität mit der nach *Maahs*⁵⁾ hergestellten Verbindung ergibt sich wiederum aus dem IR-Spektrum.

4.4-Difluor-1.2-dichlor-cyclobuten-(1)-on-(3) (10): Zu 1 Mol (190 g) **7** wird bei 55–60° 1 Mol (260 g) *Zinntetrachlorid* getropft, danach das Reaktionsgemisch bis zum Ende der Gasentwicklung bei 60° gehalten, hierauf abgekühlt und mit Eiswasser zersetzt. Nach der Aufarbeitung analog Beispiel 1 liefert die Destillation 123 g (72%) **10** mit Sdp. 113–114°. Die nachgeschaltete Kühlfalle enthält CH_3Cl .

⁸⁾ Die gaschromatographische Trennung wird ausgeführt an einer 28 m langen Säule mit einem Innendurchmesser von 4 mm, einer stationären Phase von Hexaäthylenglykoldimethyläther, dem Trägermaterial Embacel, einer Temperatur von 30°, Wasserstoff als Trägergas und einem Eingangsdruck von 1.0 atü.

2-Chlor-1.4.4-tribrom-cyclobuten-(1)-on-(3) (**11**): In eine Suspension von 0.75 Mol (200 g) $AlBr_3$ in 350 ccm CS_2 werden bei Raumtemperatur unter Rühren 0.33 Mol (63 g) **7** gegeben. Durch Reaktionswärme siedet der Ansatz unter Rückfluß. Nach beendeter Reaktion wird noch 30 Min. bei 40° gehalten, hierauf abgekühlt und in Eiswasser gegossen. Nach der Aufarbeitung analog Beispiel 1 werden durch Destillation 63 g (56%) **11** mit Sdp._{1.1} 73–75° erhalten.

1.4.4.5.5-Pentafluor-2-chlor-cyclopenten-(1)-on-(3) (**12**)

a) 100 g *3.3.4.4.5.5-Hexafluor-2-chlor-1-methoxy-cyclopenten-(1)* (**8**) werden durch Eintropfen in ein elektrisch beheiztes Glasgefäß verdampft und, verdünnt mit insgesamt 300 l Luft, innerhalb von 6 Stdn. durch ein Nickelstahlrohr (Länge 700 mm, Innen- \varnothing 23 mm) geleitet, das durch eine elektrische Heizung auf 400–410° (Ofenmitte) gehalten wird. Die Füllung des Rohrs hat die Form kleiner Würfel von etwa 3–4 mm Länge, bestehend aus 200 g Calciumfluorid, das mit einer Lösung von 10 g Eisen(II)-chlorid und 4 g Calciumchlorid in 200 ccm Wasser getränkt und getrocknet wurde. Die austretenden Gase werden durch eine auf –70° gekühlte Falle geleitet, in der **12** kondensiert; eine weitere, mit flüssiger Luft gekühlte Falle dient zum Auffangen von *Methylfluorid*. Das Pyrolyseprodukt wird über eine kurze Kolonne destilliert (Sdp. 92–95°). Ausb. 78 g (90%).

b) In einen evakuierten 1-l-V4A-Schüttelautoklaven werden 0.5 Mol (120 g) **8** eingesaugt; anschließend wird bis zum Druck von 80 atü *Bortrifluorid* aufgedrückt, zunächst langsam auf 60° geheizt und dann 2 Stdn. diese Temperatur gehalten, wobei der Druck auf etwa 125 atü ansteigt. Nach Abkühlen und Entspannen über eine Kühlfalle wird destillativ aufgearbeitet. Neben 67 g Ausgangsmaterial erhält man eine Fraktion mit Sdp. 112–128°. Deren Gehalt an **12** wurde – durch Auswaage des Reaktionsproduktes mit 4-Chlor-anilin – zu 12 g bestimmt.

4.4.5.5-Tetrafluor-1.2-dichlor-cyclopenten-(1)-on-(3) (**13**)

a) Eine Lösung aus 0.2 Mol (48 g) **8** und 0.2 Mol (52 g) $SnCl_4$ wird unter Rühren langsam auf 105–110° geheizt. Nach beendeter Gasentwicklung wird noch 30 Min. bei dieser Temperatur gehalten, hierauf abgekühlt und analog Beispiel 1 aufgearbeitet. Die Destillation liefert 22 g (50%) **13** mit Sdp. 125–127°.

b) 0.6 Mol (80 g) *Aluminiumchlorid* werden unter Rühren in 300 ccm Schwefelkohlenstoff suspendiert. Bei Raumtemperatur beginnend werden 0.2 Mol (51 g) *3.3.4.4.5.5-Hexafluor-2-chlor-1-äthoxy-cyclopenten-(1)* (**9**) zugetropft, wobei der Schwefelkohlenstoff zum Sieden gelangt. Nach beendeter Zugabe hält man noch 30 Min. bei etwa 40°, kühlt dann ab, zersetzt mit Eiswasser, trennt die organische Phase ab, trocknet sie über Natriumsulfat und destilliert: Ausb. 15 g **13**, identisch mit der unter a) erhaltenen Verbindung.

4.4.5.5-Tetrafluor-2-chlor-1-hydroxy-cyclopenten-(1)-on-(3) (**15**)

a) 100 g *1.4.4.5.5-Pentafluor-2-chlor-cyclopenten-(1)-on-(3)* (**12**) werden unter Rühren mit 200 ccm Wasser zersetzt. Nach Abdampfen der wäbr. Flußsäure i. Vak. hinterbleibt **15** als fester Rückstand: 96 g (95%). Aus Tetrachlorkohlenstoff unter Zusatz von etwas Thionylchlorid Schmp. 103–104°. Als weitere Reinigungsmethode kann Vakuumsublimation dienen.

b) 100 g *4.4.5.5-Tetrafluor-2-chlor-1.3.3-trimethoxy-cyclopenten-(1)* (**14**) und 100 g konz. *Salzsäure* werden 2 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Die gelbliche Reaktionslösung wird bei 100°/15 Torr eingedampft. Der Rückstand besteht nahezu völlig aus **15**, Rohausb. 75 g (97%). Die Reinigung erfolgt wie vorstehend.

c) 100 g *4.4.5.5-Tetrafluor-2-chlor-1-methoxy-cyclopenten(1)-on-(3)* (**16**) und 250 ccm 2*n* *Salzsäure* werden unter Rühren bis zur vollständigen Lösung auf Rückflußtemperatur erwärmt. Nach Eindampfen der Reaktionslösung hinterbleiben 85 g **15** als fester Rückstand. Die Reinigung erfolgt wie vorstehend.

d) Die Hydrolyse von 4.4.5.5-Tetrafluor-1.2-dichlor-cyclopenten-(1)-on-(3) (**13**) liefert bei leicht erhöhter Temperatur ebenfalls **15**.

4.4.5.5-Tetrafluor-1.2-dichlor-cyclopenten-(1)-on-(3) **13**: 52 g **15** und 78 g Phosphorpentachlorid werden 2 Stdn. auf Rückflußtemperatur erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird abdestilliert und das Destillat an einer Drehbandkolonne rektifiziert: 8 g **13** mit Sdp. 127°.

4.4.4-Trifluor-2-chlor-1.1-bis-methylanilino-buten-(1)-on-(3) (**17**): Zu 0.4 Mol (42 g) Methylanilin in 200 ccm absol. Benzol wird bei einer Temperatur <40° eine Lösung aus 0.1 Mol (24 g) 4.4.4-Trifluor-1.1.2-trichlor-buten-(1)-on-(3) (**2**) und 100 ccm absol. Benzol getropft. Danach wird noch 1 Stde. auf 50° erwärmt, anschließend vom Hydrochlorid abfiltriert und das Benzol im Rotationsverdampfer unter Vak. abdestilliert. Der zurückbleibende braune Kristallbrei (48 g) liefert aus Äthylacetat reines **17** mit Schmp. 138–140°.

$C_{18}H_{16}ClF_3N_2O$ (368.5) Ber. Cl 9.6 N 7.6 Gef. Cl 10.1 N 7.8

2.4.4-Trifluor-1-[4-chlor-anilino]-cyclobuten-(1)-on-(3) (**18**): Zu 0.4 Mol (50 g) 4-Chlor-anilin in 300 ccm absol. Benzol wird bei einer Temperatur <40° eine Lösung von 0.2 Mol (30 g) 2.4.4-Trifluor-1-chlor-cyclobuten-(1)-on-(3) (**3**) in 200 ccm absol. Benzol getropft, danach noch 1 Stde. auf 50° erwärmt und das Benzol im Rotationsverdampfer unter Vak. abdestilliert. Der feste Rückstand wird mit Wasser aufgeschlämmt, abgesaugt und mit Wasser chlorfrei gewaschen. Nach Trocknen aus Benzol 40 g **18**, Schmp. 171–173°.

$C_{10}H_5ClF_3NO$ (247.5) Ber. Cl 14.3 F 23.0 N 5.7 Gef. Cl 14.2 F 22.7 N 5.7

4.4-Difluor-2-chlor-1-phenylmercapto-cyclobuten-(1)-on-(3) (**19**): 0.2 Mol (34 g) 4.4-Difluor-1.2-dichlor-cyclobuten-(1)-on-(3) (**10**) werden unter Rühren zusammen mit 0.22 Mol (24 g) Thiophenol 3 Stdn. auf 100° erhitzt. Die Destillation ergibt 30 g **19** mit Sdp._{0.4} 110°.

$C_{10}H_5ClF_2OS$ (246.5) Ber. Cl 14.4 S 13.0 Gef. Cl 14.3 S 13.1

2-Chlor-4.4-dibrom-1-[3.4-dichlor-anilino]-cyclobuten-(1)-on-(3) (**20**): Zu 0.3 Mol (49 g) 3.4-Dichlor-anilin in 225 ccm absol. Benzol wird <40° eine Mischung aus 0.15 Mol (51 g) 2-Chlor-1.4.4-tribrom-cyclobuten-(1)-on-(3) (**11**) und 150 ccm absol. Benzol getropft. Dann wird noch 1 Stde. auf 50° erwärmt und wie vorstehend aufgearbeitet. Aus Isopropylalkohol 25 g **20**.

$C_{10}H_4Br_2Cl_3NO$ (420.5) Ber. Br 38.0 Cl 25.3 N 3.3 Gef. Br 37.6 Cl 25.0 N 3.3

4.4.5.5-Tetrafluor-2-chlor-1-[4-nitro-benzyloxy]-cyclopenten-(1)-on-(3) (**21**): 0.25 Mol 4-Nitro-benzylalkohol werden in 200 ccm Benzol gelöst. Nach Zugabe von 0.24 Mol (50 g) **12** wird 7 Stdn. unter Rückfluß erwärmt und dann heiß filtriert; beim Abkühlen scheiden sich 42 g **21** ab. Aus Ligroin (A-Kohle) Schmp. 103–104°.

$C_{12}H_6ClF_4NO_4$ (339.5) Ber. C 42.5 H 1.8 Cl 10.5 N 4.1

Gef. C 42.5 H 2.1 Cl 10.6 N 4.1