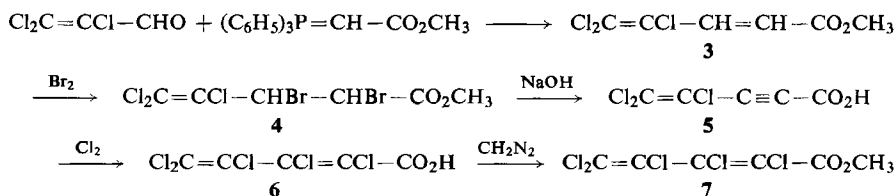




bekanntesten Methoden zur Darstellung der Säure **6**<sup>4)</sup> eignet sich nur das von Trichloracrylsäurechlorid und Diazoessigester ausgehende Verfahren für eine gezielte radioaktive Indizierung<sup>5)</sup>. Da bei diesem die Ausbeute sehr zu wünschen übrig läßt, wurde der folgende, sehr ergiebige Syntheseweg ausgearbeitet.

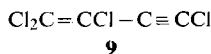
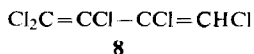


Gewisse Schwierigkeiten bereitete nur die zweifache Dehydrobromierung und Verseifung des Esters **4** zu der En-in-säure **5**, die in alkalischem Medium oberhalb von 70° leicht zersetzlich ist. Von 2*n* NaOH wird der Ester **4** nur sehr langsam angegriffen. In methanolischer Lösung reagiert er heftig, jedoch werden selbst bei rascher Abführung der Reaktionswärme nicht mehr als 30–40% **5** gebildet. Durch Anwendung von tert. Butylalkohol/Wasser-Gemischen konnte die Ausbeute an **5** auf 77% gesteigert werden. Weniger gut ist **5** auch durch Chloraddition an **3**, Dehydrochlorierung und Verseifung über die 3*H*-Tetrachlor-pentadien-(1.3)-säure-(5) zugänglich. Die Chlorierung der Säure **5** zu **6** wurde von uns schon beschrieben<sup>6)</sup>.

Die Synthese von **6** wurde zunächst mit inaktivem Material und sodann unter Verwendung von Bromessigsäure (BrCH<sub>2</sub><sup>14</sup>CO<sub>2</sub>H) über alle Stufen in einer Gesamtausbeute von 39% durchgeführt. Eindeutig carboxyl-markierter Methylester **7** ist nur durch Diazomethanbehandlung von **6** erhältlich. Der Weg über das Säurechlorid verbietet sich, da die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf **6** mit einer Streuung der Radioaktivität auf C-1 und C-5 verbunden ist<sup>7)</sup>. Für die Darstellung von radioaktivem **1** kommt daher auch nur die Lithiumalanat-Reduktion von **7** in Frage, obwohl die Aziridinmethode<sup>8)</sup> leistungsfähiger ist.

Um den Verbleib der Radioaktivität in dem der Umlagerung von **1** entstammenden Säurechlorid **2** zu bestimmen, mußte es zu der Säure **10** hydrolysiert und diese decarboxyliert werden.

Decarboxylierungsversuche an der leichter zugänglichen Säure **6** als Modell verliefen unbefriedigend. In Chinolin entwickelt sich bei 100–120° lebhaft Kohlendioxid. Jedoch ist das als Spaltprodukt zu erwartende 1*H*-Pentachlor-butadien-(1.3) (**8**) unter den Reaktionsbedingungen nicht beständig.



<sup>4)</sup> Th. Zincke und F. Küster, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 2719 (1888); **22**, 486 (1889); **26**, 2104 (1893); 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); A. Roedig und G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. **636**, 1 (1960).

<sup>5)</sup> A. Roedig, A. Aman und E. Fahr, Liebigs Ann. Chem. **675**, 47 (1964).

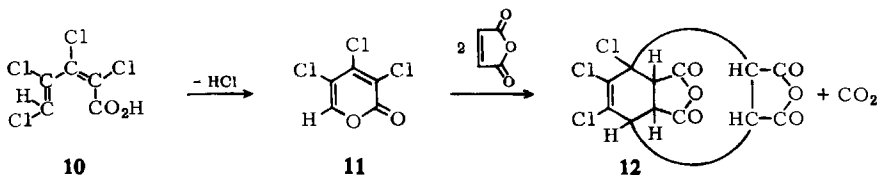
<sup>6)</sup> A. Roedig, H.-G. Kleppe und G. Märkl, Chem. Ber. **95**, 1245 (1962).

<sup>7)</sup> Dissertat. M. Schlosser, Univ. Würzburg 1964.

<sup>8)</sup> Verfahren nach H. C. Brown und A. Tsukamoto, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4549 (1961).

In Äthylenglykol/Pyridin-Gemischen bei 140–180° sind höchstens 10% **8** faßbar; außerdem weicht ein Teil der Säure der Decarboxylierung durch Esterbildung aus. Die geringe Ausbeute an **8** beruht sicher zum Teil darauf, daß neben der Decarboxylierung noch eine Fragmentierung an dem Anion von **6** unter Bildung von Perchlor-butenin (**9**) abläuft, das sich bei der hohen Temperatur sofort zersetzt<sup>9</sup>. Bei der Pyrolyse des Kaliumsalzes von **6** sind 5–10% **9** nachweisbar. Beim Silbersalzabbau entzieht sich **6** der Decarboxylierung durch  $\gamma$ -Lactonbildung<sup>10</sup>.

Eine für unsere Zwecke gut brauchbare Decarboxylierungsmethode wurde von Märkl<sup>11</sup>) beschrieben. Die radioaktive Säure **10** wird zunächst in das Pyron **11** übergeführt<sup>2</sup>) und dieses mit 2 Moll. Maleinsäureanhydrid in siedendem Xylol unter Abspaltung von Kohlendioxid in das Diels-Alder-Addukt **12** verwandelt.

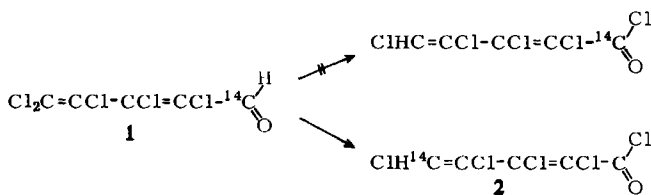


Das Kohlendioxid wurde als Bariumcarbonat gefällt und dieses auf seine Aktivität geprüft. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, steckt praktisch die gesamte Aktivität in dem Dienaddukt **12**, das sich in 46-proz. Ausbeute aus der Xylollösung abscheidet.

Tab. 1. Spezifische Aktivitäten [ $\text{imp} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mMol}^{-1} \cdot 10^{-5}$ ]

Säure <b>6</b> <sup>12)</sup>	6.72	Dienaddukt <b>12</b>	6.99
Säure <b>10</b>	6.63	BaCO <sub>3</sub>	0.02
Pyron <b>11</b>	6.68		

Hieraus ist der Schluß zu ziehen, daß im Verlaufe der Umlagerung von 5-<sup>14</sup>C-markiertem **1**, dem Halogen-Sauerstoffaustausch entsprechend, tatsächlich 1-<sup>14</sup>C-markiertes **2** entstanden ist.



## B. Kinetik der Umlagerung

Die Kinetik der Umlagerung wurde IR-spektroskopisch verfolgt. Die Carbonyl-Valenzschwingungsbanden von Perchlor-pentadien-(1.3)-al-(5) (**1**) bei 5.87  $\mu$  (1704/cm) und von 1H-Tetrachlor-pentadien-(1.3)-säure-(5)-chlorid (**2**) bei 5.67  $\mu$  (1764/cm) sind

<sup>9)</sup> A. Roedig und R. Kohlaupt, Tetrahedron Letters [London] 1964, 1107.

<sup>10)</sup> A. Roedig, G. Märkl und M. Schlosser, Chem. Ber. 95, 2243 (1962).

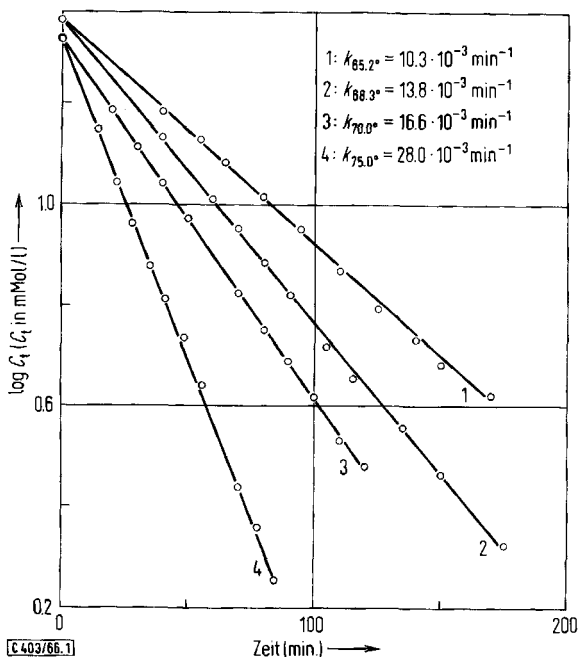
<sup>11)</sup> G. Märkl, Chem. Ber. 96, 1441 (1963).

<sup>12)</sup> Auf die Messung des hieraus dargestellten Aldehyds **1** wurde seiner Instabilität wegen verzichtet.

symmetrisch und so weit voneinander getrennt, daß eine Konzentrationsbestimmung durch Messung ihrer Extinktion mit Hilfe von Eichkurven leicht möglich ist.

Um auszuschließen, daß die Kinetik durch Nebenreaktionen von **1** oder **2** verfälscht wird, wurde in einem Fall in Tetrachlorkohlenstofflösung (73.4°) die Abnahme der Aldehyd-Bande und die Zunahme der Säurechlorid-Bande gemessen. Die nach verschiedenen Zeiten bestimmte Summe der jeweiligen Konzentrationen von **1** und **2** betrug im Mittel 97.6% der eingesetzten Aldehydmenge. Im übrigen wurde nur die Abnahme der Aldehydkonzentration verfolgt.

Die 1.5-Pentadien-Sauerstoffverschiebung von **1** erweist sich in allen untersuchten Lösungsmitteln als Reaktion erster Ordnung (Abbild.). Die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  wurden graphisch ermittelt<sup>13)</sup>.



Umlagerung des Perchlor-pentadien-(1.3)-als-(5) (**1**) in n-Heptan bei verschiedenen Temperaturen

Der Einfluß der Lösungsmittelpolarität auf die Kinetik der Umlagerung ist gering. Immerhin wird die Umlagerung beim Übergang zu dipolar aprotischen (Acetonitril, Propylencarbonat) und protischen Lösungsmitteln (Äthanol) deutlich langsamer. Die Verringerung der Geschwindigkeitskonstante geht angenähert parallel der Zunahme der Lösungsmittelpolarität, wie sie z. B. in der Dimrothschen  $E_T$ -Skala (Tab. 2) zum Ausdruck kommt.

<sup>13)</sup> R. Huisgen in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. III/1, S. 122–134, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten  $k$  der Umlagerung von **1** bei 65.2° in Abhängigkeit von den Lösungsmittelpolaritäten

Lösungsmittel	$k \cdot 10^3/\text{Min.}$	$E_{T30}^{14)}$ (kcal/Mol)	$DK$ (20°)
Tetrachlorkohlenstoff	10.8	32.5	2.23
n-Heptan	10.3	—*)	1.97
Acetonitril	3.4	46.0	37.5
Propylencarbonat	5.5	46.6	65.1
Äthanol	2.9	51.9	24.3

\*)  $E_T$  für n-Hexan 30,9 kcal/Mol.

In Äthanol reagiert **2** sofort zum Äthylester ab. Daß die Umlagerung von allen untersuchten Lösungsmitteln in Äthanol am langsamsten verläuft, weist darauf hin, daß die Bildung des Säurechlorids in diesem Fall nicht der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt ist. Vermutlich wird durch das vorgelagerte Gleichgewicht einer Halbacetalbildung<sup>15)</sup>  $k_{\text{Äthanol}} < k_{\text{CCl}_4}$ .

Die Geschwindigkeit der Umlagerung in Tetrachlorkohlenstoff wurde weiterhin in Gegenwart von Radikalbildnern (Dibenzoylperoxid, Azoisobuttersäuredinitril) bzw. Radikalfängern (4-Hydroxy-3-tert.-butyl-anisol) untersucht. Wie aus Tab. 3 zu ersehen ist, war in keinem Fall eine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten.

Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten  $k$  in  $\text{CCl}_4$  bei 65.2° in Gegenwart von Radikalbildnern bzw. -fängern

Zusatz	$C_{\text{Zus.}}$ (Mol/l)	$C_I$ (Mol/l)	$k \cdot 10^3/\text{Min.}$
—	—	$18.8 \cdot 10^{-3}$	9,5 <sup>16)</sup>
Dibenzoylperoxid	$1 \cdot 10^{-3}$	$24.2 \cdot 10^{-3}$	9,6
Azoisobuttersäuredinitril	$10 \cdot 10^{-3}$	$24.2 \cdot 10^{-3}$	9,6
4-Hydroxy-3-tert.-butyl-anisol	$18.3 \cdot 10^{-3}$	$18.0 \cdot 10^{-3}$	9,5
	$15.5 \cdot 10^{-3}$	$17.3 \cdot 10^{-3}$	9,5

In Tab. 4 sind die für n-Heptan, Tetrachlorkohlenstoff und Acetonitril ermittelten  $k$ -Werte in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben. Hieraus wurden die Aktivierungsenergien  $E_A$  graphisch ermittelt<sup>13)</sup>.

Tab. 4. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung **1** → **2** in verschiedenen Lösungsmitteln

Temperatur	$k \cdot 10^3/\text{Min.}$ in		
	n-Heptan	Tetrachlorkohlenstoff	Acetonitril
65.2°	10.3	10.8	3.4
68.3°	13.8		
70.0°	16.6	17.1	5.4
75.0°	28.0	27.7	9.2


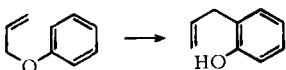
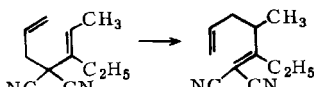
<sup>14)</sup> K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann und F. Bohlmann, Liebigs Ann. Chem. **661**, 1 (1963); **669**, 95 (1963).

<sup>15)</sup> Zur Stabilität von Halbacetalen perchlorierter Aldehyde s. A. Roedig, F. Hagedorn und G. Märkl, Chem. Ber. **97**, 3322 (1964), dort weitere Literaturangaben.

<sup>16)</sup> Die Präzision dieses  $k$ -Wertes steht hinter dem genaueren Wert der Tab. 2 zurück. Jedoch sind die Werte innerhalb der Meßreihe der Tab. 3 vergleichbar.

Tab. 5 enthält die nach Eyring<sup>17)</sup> berechneten Aktivierungsenthalpien  $\Delta H^\ddagger$  und Aktivierungsentropien  $\Delta S^\ddagger$  und die entsprechenden der Literatur entnommenen thermodynamischen Daten anderer vergleichbarer thermischer Umlagerungen, die gut damit übereinstimmen.

Tab. 5. Aktivierungsenthalpien und Aktivierungsentropien thermischer Umlagerungen

Umlagerung	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/Mol)	$\Delta S^\ddagger$ (cal/Mol·Grad)
<b>1 → 2</b>		
Lösungsmittel:		
n-Heptan	23.1	-7.8
Tetrachlorkohlenstoff	21.6	-12.0
Acetonitril	23.2	-10.0
	29.5	-7.7 <sup>18)</sup>
	31.0	-12 <sup>19)</sup>
	25.2	-11.1 <sup>20)</sup>

### C. Diskussion des Reaktionsmechanismus

Die Versuchsergebnisse mit radioaktiv indiziertem **1** sowie die kinetischen und thermodynamischen Daten sprechen einwandfrei für eine intramolekulare Umlagerung, bei der, wie insbesondere aus dem negativen Vorzeichen von  $\Delta S^\ddagger$  hervorgeht, ein cyclischer Übergangszustand durchlaufen wird. Voraussetzung zur Ausbildung eines solchen ist die *cis*-Konfiguration an der zur Carbonylgruppe  $\alpha,\beta$ -ständigen Doppelbindung von **1**. Die Frage, ob ein vollsynchroner oder ein Stufenprozeß vorliegt, kann aufgrund der Kinetik nicht entschieden werden. Die in Tab. 5 vergleichsweise angeführten Claisen- und Cope-Umlagerungen sind ebenso wie die von **1** in ihrem Verlauf weitgehend lösungsmittelunabhängig und katalytisch nicht beeinflussbar. Sie sind sämtlich als Mehrzentrenreaktionen gedeutet worden<sup>21)</sup>.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß es sich auch bei der Umlagerung von **1** um eine Reaktion vom sog. „no mechanism-Typ“<sup>22)</sup> handelt, bei der im geschwindigkeits-

17) H. Eyring, J. chem. Physics **3**, 107, 492 (1935); Chem. Reviews **17**, 65 (1935).

18) F. W. Schuler und G. W. Murphy, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3155 (1950).

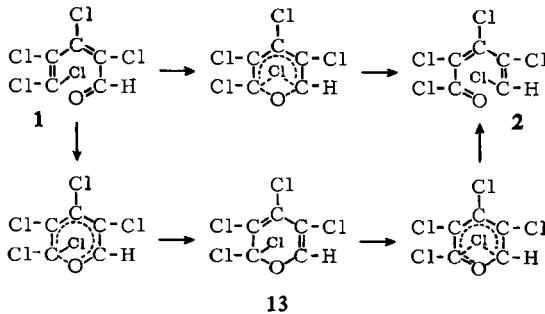
19) F. Kincaid und D. S. Tarbell, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3085 (1939); H. L. Goering und P. Jacobson, ebenda **80**, 3277 (1958).

20) E. G. Foster, A. C. Cope und F. Daniels, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1873 (1947).

21) s. E. S. Gould, Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie, S. 783–789, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1962; J. Hine, Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie, S. 441–445, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960.

22) W. v. E. Doering und W. R. Roth, Angew. Chem. **75**, 27 (1963).

bestimmenden Schritt weder Radikale noch Ionen auftreten<sup>23</sup>). Aus folgenden Gründen glauben wir jedoch von den Alternativen vollsynchron einstufig oder zweistufig mit dem Pentachlor-pyran 13 als unter den Reaktionsbedingungen nicht isolierbarem Zwischenstoff der letzteren den Vorzug geben zu dürfen<sup>24</sup>).



1) Im gleitenden einstufigen Ablauf müßten sowohl die  $\pi$ - als auch die  $\sigma$ -Bindungen der Aldehyd- bzw. Säurechlorid-Carbonylgruppe (mehr oder weniger) gleichzeitig gelöst bzw. neugebildet werden, was weniger wahrscheinlich ist als die ausschließliche Beteiligung von  $\pi$ -Elektronen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der zweistufigen Reaktion.

2) Das Problem einer Valenztautomerie zwischen  $\alpha$ -Pyranen und *cis*-Pentadienonen, das sich im Zusammenhang mit der Umlagerung von 1 über eine Pyran-Zwischenstufe aufdrängt, ist seit einigen Jahren aktuell<sup>25</sup>). Es sind sowohl Fälle der Ringöffnung<sup>26</sup>) als auch des Ringschlusses<sup>27</sup>) beschrieben worden. Ein Gleichgewicht wurde beim *cis*- $\beta$ -Jonon<sup>28</sup>) und bei einem *cis*-Homopentadienon-System<sup>29</sup>) nachgewiesen.

3) Einen gewissen experimentellen Anhaltspunkt für den zweistufigen Verlauf sehen wir darin, daß bei Zusatz bestimmter Komplexbildner wie  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$  zu in der Umlagerung befindlichem 1 und verwandten Verbindungen mit dem *cis*-Pentadienon-System Pyryliumsalze isolierbar werden, deren Bildung eigentlich nur aus einem primär gebildeten Pyran verständlich ist<sup>30</sup>).

Die zusätzliche Frage, ob die Ringöffnung des Pyrans 13 zu 2 synchron oder über ein allylisomeres 2.3.4.5.6-Pentachlor-2*H*-pyran als weitere (racemische) Zwischenstufe abläuft, wird z. Zt. durch stereochemische Produktanalyse zu klären versucht.

<sup>23</sup>) Daß die Reaktion in den unpolaren Solventien sogar etwas rascher als in den polaren verläuft, dürfte damit zusammenhängen, daß die Ausbildung des cyclischen unpolaren Übergangszustandes in den letzteren durch den höheren Solvatisierungsgrad von 1 stärker behindert wird.

<sup>24</sup>) Vgl. Vortragsreferat A. Roedig, Angew. Chem. 76, 276 (1964).

<sup>25</sup>) Wohl der erste Hinweis findet sich bei R. Gompper und O. Christmann, Chem. Ber. 94, 1784 (1961).

<sup>26</sup>) K. Dimroth, K. Wolf und H. Kroke, Liebigs Ann. Chem. 678, 183 (1964); S. Sarel und J. Rivlin, Israel J. Chem. 1, 221 (1963); Tetrahedron Letters [London] 13, 821 (1965).

<sup>27</sup>) A. Hinnen und J. Dreux, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 258, 5228 (1964); Bull. Soc. chim. France 1964, 1492.

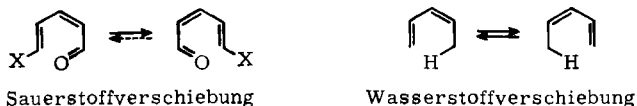
<sup>28</sup>) E. N. Marvell, G. Caple, Th. A. Gosink und G. Zimmer, J. Amer. chem. Soc. 88, 619 (1966); s. a. M. Mousseron-Canet, A. Bartissol und J. C. Mani, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 261, 5542 (1965).

<sup>29</sup>) M. Rey und A. S. Dreiding, Helv. chim. Acta 48, 1985 (1965).

<sup>30</sup>) A. Roedig, M. Schlosser und H. A. Renk, Angew. Chem. 78, 448 (1966).

Die an *cis*-1 entdeckte 1.5-Pentadien-Sauerstoffverschiebung zeigt eine gewisse *formale* Verwandtschaft mit der thermischen 1.5-Pentadien-Wasserstoffverschiebung von *cis*-Pentadienen-(1.3)<sup>31)</sup>.

Ein wesentlicher Unterschied besteht aber darin, daß die 1.5-Wanderung des zwei-bindigen Sauerstoffs zwangsläufig mit einer 5.1-Verschiebung eines geeigneten Substituenten X verbunden ist.



Die 1.5-Pentadien-Wasserstoffverschiebung, die auch an verschiedenen *cis*-Homopentadienyl-Systemen beobachtet wurde<sup>32)</sup>, ist in jedem Fall reversibel. Bei den mit 1 vergleichbaren offenkettigen *cis*-Pentadienen-(1.3) tritt sie erst in der Gasphase bei 200–400° ein, während die 1.5-Pentadien-Sauerstoffverschiebung bei allen bisher genauer untersuchten Verbindungen<sup>33)</sup> unter sehr milden Bedingungen in einem Solvens bei 60–80° quantitativ abläuft.

Die erhebliche Differenz der Aktivierungsenergien der H- und der O-Verschiebung ist nicht überraschend, da im vollsynchronen Ablauf der ersteren in dem cyclischen sechsgliedrigen Übergangszustand eine  $\sigma$ -Bindung mehr oder weniger weitgehend gesprengt werden muß, wohingegen bei der letzteren der Sauerstoff offenbar unter Ausnutzung der Pentadienon-Pyran-Valenzisomerisierung in die neue Position hinüberleitet.

Die vorliegende Arbeit wurde durch Sachmittel der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und des *Fonds der Chemischen Industrie* wesentlich gefördert. Herrn Prof. Dr. W. Liptay danken wir herzlich für seine Beratung bei den kinetischen Messungen.

## Beschreibung der Versuche

### A. Darstellung inaktiver Substanzen

*1.1.2-Trichlor-pentadien-(1.3)-säure-(5)-methylester* (3): Zu 22.0 g (66 mMol) in 100 ccm trockenem Benzol aufgeschlammtem *Triphenylphosphin-methoxycarbonylmethylen*<sup>34)</sup> werden 11.0 g (69 mMol) frisch dest. *Trichloracrolein* in 20 ccm Benzol getropft, wobei das Ylid fast vollständig in Lösung geht. Nach 2 Stdn. bei 60–70° wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit 100 ccm Benzin (50–70°) gut durchgemischt. Nach Abfiltrieren des Triphenylphosphinoxids und Entfernen des Lösungsmittels wird i. Vak. destilliert. Ausb. 14.0 g (98%) farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>12</sub> 117–119°. Schmp. 28–30° (aus wenig Benzin oder Methanol/Wasser).

$C_6H_5Cl_3O_2$  (215.5) Ber. C 33.44 H 2.34 Cl 49.36 Gef. C 33.56 H 2.32 Cl 49.80

*1.1.2-Trichlor-3.4-dibrom-penten-(1)-säure-(5)-methylester* (4): Der Lösung von 4.0 g (25 mMol) trockenem *Brom* in 10 ccm  $CCl_4$  werden 5.2 g (24.5 mMol) 3 in 30 ccm trockenem  $CCl_4$  zugefügt, worauf sich die Lösung im diffusen Tageslicht unter gelinder Erwärmung

<sup>31)</sup> W. R. Roth und J. König, Liebigs Ann. Chem. 699, 24 (1966), dort vollständige Literaturübersicht.

<sup>32)</sup> W. R. Roth und B. Peltzer, Liebigs Ann. Chem. 685, 56 (1965), und zwar S. 61, dort weitere Literaturangaben; W. Grimme, Chem. Ber. 98, 756 (1965).

<sup>33)</sup> Vortragsreferat A. Roedig, Angew. Chem. 78, 722 (1966).

<sup>34)</sup> U. Schöllkopf, Angew. Chem. 71, 260 (1959); dort weitere Lit.



rasch entfärbt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand destilliert. Ausb. 9 g vom Sdp.<sub>0.05</sub> 90–92°.  $n_D^{20}$  1.5556. — Die Destillation ist von einer teilweisen Zersetzung begleitet; der Ester spaltet schon bei Raumtemperatur allmählich HBr ab. Aufbewahrung im Kühlschrank.

$C_6H_5Br_2Cl_3O_2$  (375.3) Ber. Cl + Br 70.93 Gef. Cl + Br 71.74

*1.1.2.3.4-Pentachlor-penten-(1)-säure-(5)-methylester*: In 10.5 g **3** wird bei 130–140° 7 Stdn. lang trockenes Chlor eingeleitet. Die anschließende Destillation liefert 9.6 g (68%) farbloses Öl vom Sdp.<sub>0.2</sub> 72–74°.  $n_D^{20}$  1.5183.

$C_6H_5Cl_5O_2$  (286.5) Ber. C 25.16 H 1.75 Cl 61.9 Gef. C 25.63 H 1.88 Cl 61.25

*Trichlor-penten-(1)-in-(3)-säure-(5) (5)*

a) Aus **4**: 40.0 g (107 mMol) **4** in 200 ccm tert.-Butylalkohol, der zuvor bis zur Verflüssigung tropfenweise mit Wasser versetzt wurde, werden mit 20 g *Ätznatron* in 30 ccm Wasser kräftig durchgeschüttelt. Die Mischung erwärmt sich langsam und erstarrt nach etwa 10 Min. zu einer milchigen Gallerte. Aus dieser wird der tert.-Butylalkohol durch 24stdg. Vakuumbehandlung (12 Torr) unter gelegentlichem Durchmischen und Zerkleinern der Masse entfernt. Das verbleibende trockene Salzgemisch wird zur Befreiung vom NaBr und überschüssiger Lauge mit etwa 200 ccm warmem Wasser angerührt und auf 0° gekühlt, worauf sich das schwerlösliche Natriumsalz von **5** absaugen läßt. Man löst das Salz unter gelinder Erwärmung in etwa 150 ccm Wasser und fällt die Säure unter Kühlung durch Zutropfen von konz. Salzsäure aus. Das gut mit eiskalter 1*n* HCl ausgewaschene und getrocknete Rohprodukt wird bei 0.01 Torr (80° Badtemperatur) sublimiert und aus Benzin (50–70°) umkristallisiert. Ausb. 16.3 g (77%). Schmp. und Misch-Schmp.<sup>6)</sup> 88–89.5°.

b) Aus *1.1.2.3.4-Pentachlor-penten-(1)-säure-(5)-methylester*: 2.9 g Ester in 30 ccm Methanol werden bei Raumtemp. 3 Stdn. mit 5 ccm konz. wäßr. *Natronlauge* behandelt. Man verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Äther aus. Aus der wäßr. Lösung scheidet sich auf Zusatz von wenig konz. Salzsäure die rohe *3H-Tetrachlor-pentadien-(1.3)-säure-(5)* als nach kurzer Zeit kristallin erstarrendes Öl ab. 1.6 g (79%) farblose Kristalle vom Schmp. und Misch-Schmp.<sup>6)</sup> 103–105° (aus Petroläther).

Überführung in **5** nach l. c.<sup>6)</sup>.

*Perchlor-pentadien-(1.3)-säure-(5) (6)<sup>35)</sup>*: 40.0 g (0.2 Mol) **5** werden in eine Lösung von 56 g trockenem Chlor in 700 ccm trockenem CCl<sub>4</sub> eingetragen und 24 Stdn. mit einer 500-Watt-Lampe aus ca. 40 cm Entfernung unter starkem Rühren bestrahlt. Nach Vertreiben des überschüss. Chlors durch einen Luftstrom und des Lösungsmittels i. Vak. wird der schmierige Rückstand aus Benzin (90–110) umkristallisiert und anschließend bei 115° Badtemperatur/0.01 Torr sublimiert. Ausb. 30.6 g (57%). Schmp. und Misch-Schmp. nach weiterer zweimaliger Umkristallisation 122–123°<sup>4)</sup>.

*Perchlor-pentadien-(1.3)-säure-(5)-dimethylamid*: Aus 70 g 33-proz. *Dimethylamin*-Lösung durch Zutropfen von 40.0 g *Perchlor-pentadien-(1.3)-säure-(5)-chlorid*<sup>33)</sup> unter Eiskühlung und anschließendem 2 stdg. Rühren bei Raumtemperatur. Das in Äther aufgenommene und mit 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 5-proz. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschene und getrocknete Öl wird im Säbelkolben destilliert. Ausb. 32.3 g (78%) vom Sdp.<sub>0.01</sub> 100–108°. Schmp. 57–57.5° (aus Benzin 50 bis 70°).

$C_7H_6Cl_5NO$  (297.4) Ber. C 28.27 H 2.04 Cl 59.61 N 4.71

Gef. C 28.63 H 2.44 Cl 60.00 N 4.60

*Perchlor-pentadien-(1.3)-al-(5) (1)*: Zu der auf –20° gekühlten Mischung von 4.35 g (0.1 Mol) *Äthylenimin* und 10.1 g (0.1 Mol) trockenem *Triäthylamin* in 80 ccm absol. Äther tropft

<sup>35)</sup> Verbesserte Vorschrift nach l. c.<sup>6)</sup>.

man unter strengem Feuchtigkeitsausschluß in 1 Stde. 28.9 g (0.1 Mol) *Perchlor-pentadien-(1.3)-säure-(5)-chlorid*<sup>36)</sup> in 25 ccm absol. Äther so, daß die Temp.  $-10^{\circ}$  nicht übersteigt. Nach 30 Min. wird auf  $-75^{\circ}$  abgekühlt und innerhalb von weiteren  $1\frac{1}{2}$  Stdn. 2.85 g (0.75 Mol) *LiAlH<sub>4</sub>* in 150 ccm Äther, anfangs sehr langsam, eingetragen. Nach einer weiteren Stde. werden bei  $-70^{\circ}$  10 ccm 96-proz. Äthanol und bei  $0^{\circ}$  200 ccm  $2n$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugefügt. Man wäscht mehrmals mit Wasser, engt auf ca. 50 ccm ein und schüttelt mit 40 ccm gesätt. NaHSO<sub>3</sub>-Lösung gründlich durch. Ausb. 30.2 g Hydrogensulfidverbindung; daraus nach l. c.<sup>3)</sup> 15.4 g (61%) reines **1**.  $n_D^{20}$  1.5725.

*Decarboxylierung der Säure 6*: 27.0 g (0.1 Mol) **6** werden in 125 ccm trockenem Äthylenglykol und 25 ccm trockenem Pyridin 5 Stdn. auf  $140^{\circ}$  erhitzt. Nach Zugabe von 50 ccm konz. Salzsäure und 50 ccm Wasser wird ausgeäthert und nach Auswaschen mit 5-proz. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Trocknen über Natriumsulfat destilliert. Man erhält 1.8 g (8%) *1H-Pentachlorbutadien-(1.3)* (**8**) vom Sdp.<sub>12</sub>  $79-82^{\circ}$  und 8 g *Perchlorpentadiensäure-[\beta*-hydroxy-äthylester] vom Sdp.<sub>0,2</sub>  $110-112^{\circ}$ .

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>O<sub>3</sub> (314.4) Ber. C 26.74 H 1.61 Cl 56.38 Gef. C 27.02 H 1.92 Cl 56.84

*Pyrolyse des Kaliumsalzes von 6*: 4.3 g **6** werden mit konz. wäßr. *Kalilauge* genau neutralisiert. Nach Verdampfen des Wassers i. Vak. wird das Salz bei  $110^{\circ}$  getrocknet und in einem Kölbchen mit absteigendem Kühler allmählich bis auf  $180^{\circ}$  erhitzt. Dabei destillieren 0.2 bis 0.3 g rohes *Perchlorbutenin* (**9**) über, Sdp.<sub>12</sub>  $62-64^{\circ}$ ;  $n_D^{20}$  1.5610<sup>3)</sup>.

## B. Darstellung <sup>14</sup>C-markierter Substanzen

*[1-<sup>14</sup>C]Bromessigsäure-methylester*: Die Lösung von 14 g (0.1 Mol) Bromessigsäure in 100 ccm absol. Äther und 0.2 mC [<sup>1-<sup>14</sup>C</sup>]Bromessigsäure in 50 ccm absol. Äther wird unter Kühlung langsam mit einer ca. 0.7 m *Diazomethan*-Lösung in 170 ccm absol. Äther versetzt. Nach Abdestillieren des Äthers i. Vak. werden zu dem Rückstand 100 ccm absol. Benzol und 30.6 g (0.2 Mol) *Bromessigsäure-methylester* gegeben.

*Triphenylphosphin-methoxy-[<sup>14</sup>C]carbonyl-methylen*: Zu der benzolischen Lösung des [<sup>1-<sup>14</sup>C</sup>]Bromessigsäure-methylesters wird die filtrierte Lösung von 85 g *Triphenylphosphin* (0.31 Mol) in 300 ccm absol. Benzol gegeben. Das nach mehrstdg. Stehenlassen abgeschiedene *Phosphoniumsalz* wird abfiltriert und i. Vak. von Benzolresten befreit. Ausb. 117.9 g (92%). — 118 g *Phosphoniumsalz* in 2 l Wasser werden unter Eiskühlung bis zur Rötung von Phenolphthalein mit  $2n$  NaOH versetzt. Das zuerst schleimig abgeschiedene *Ylid* wird alsbald kristallin. Man wäscht es mit Wasser alkalifrei und trocknet zuerst über CaCl<sub>2</sub> bei 12 Torr und darauf über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 0.01 Torr. Ausb. 92.7 g (99%). Schmp.  $168-170^{\circ}$  (aus Essigester/Benzin  $50-70^{\circ}$ ). Aktivität:  $6.78 \cdot 10^5$  imp · min<sup>-1</sup> · mMol<sup>-1</sup>.

*1.1.2-Trichlor-[5-<sup>14</sup>C]pentadien-(1.3)-säure-(5)-methylester* (**5-<sup>14</sup>C-3**): Aus 92.7 g (278 mMol) *Triphenylphosphin-methoxy-[<sup>14</sup>C]carbonyl-methylen* in 600 ccm absol. Benzol und 45 g (283 mMol) *Trichloracrolein* in 50 ccm absol. Benzol. Ausb. 58 g (97%).

*1.1.2-Trichlor-3.4-dibrom-[5-<sup>14</sup>C]penten-(1)-säure-(5)-methylester* (**5-<sup>14</sup>C-4**): Aus 58 g (270 mMol) **5-<sup>14</sup>C-3** in 120 ccm trockenem CCl<sub>4</sub> mit 43 g *Brom* in 40 ccm CCl<sub>4</sub>. Rohausb. 100 g (100%).

*Trichlor-[5-<sup>14</sup>C]penten-(1)-in-(3)-säure-(5)* (**5-<sup>14</sup>C-5**): Aus 100 g (286 mMol) **5-<sup>14</sup>C-4** in 500 ccm tert.-Butylalkohol und 50 g *Ätznatron* in 75 ccm Wasser. Ausb. 40.8 g (77%). Aktivität:  $6.65 \cdot 10^5$  imp · min<sup>-1</sup> · mMol<sup>-1</sup>.

<sup>36)</sup> A. Roedig und G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. 636, 1 (1960).

*Perchlor-[5-<sup>14</sup>C]pentadien-(1.3)-säure-(5)* (5-<sup>14</sup>C-6): Aus 40.0 g (0.2 mMol) 5-<sup>14</sup>C-5 und 56 g Chlor in CCl<sub>4</sub>, Ausb. 30.6 g (57%). Aktivität:  $6.72 \cdot 10^5 \text{ imp} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mMol}^{-1}$ .

*Perchlor-[5-<sup>14</sup>C]pentadien-(1.3)-säure-(5)-methylester* (5-<sup>14</sup>C-7): Aus 20.4 g (75 mMol) 5-<sup>14</sup>C-6 in 65 ccm absol. Äther mit 130 ccm ca. 0.55 *m* äther. *Diazomethan*-Lösung unter Kühlung. Farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>11</sub> 120–122°. Ausb. 20.4 g (95%).

*1.2.3.4-Tetrachlor-[1-<sup>14</sup>C]pentadien-(1.3)-säure-(5)-chlorid* (1-<sup>14</sup>C-2): 20.4 g (72 mMol) 5-<sup>14</sup>C-7 in 60 ccm absol. Äther werden nach l. c.<sup>2)</sup> mit 1.4 g LiAlH<sub>4</sub> in 80 ccm absol. Äther reduziert. Durch Schütteln mit 30 ccm techn. NaHSO<sub>3</sub>-Lösung werden 18.3 g Hydrogensulfidverbindung von *Perchlor-[5-<sup>14</sup>C]pentadien-(1.3)-al-(5)* (5-<sup>14</sup>C-1) erhalten. Die Hydrogensulfidverbindung wird unter gelindem Erwärmen in Wasser gelöst und mit 70 ccm CCl<sub>4</sub> unter Zusatz von Phenolphthaleinlösung in einen mit Eis gekühlten Scheidetrichter übergeführt. Nach portionsweiser Zugabe von eiskalter gesätt. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung wird der ausgeschiedene Aldehyd sofort durch Umschütteln in die organische Phase aufgenommen. Bei der ersten schwachen Rötung des Indikators trennt man diese ab und gibt 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff und weitere Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung portionsweise bis zur kräftigen Rotfärbung zu. Die vereinigten mit Natriumsulfat getrockneten CCl<sub>4</sub>-Lösungen von 5-<sup>14</sup>C-1 werden auf etwa 40 ccm eingengt und 4.5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen von CCl<sub>4</sub> i. Vak. ergibt die Destillation 8.1 g (44%) *Säurechlorid 1-<sup>14</sup>C-2* vom Sdp.<sub>0.05</sub> 55–57°.

*1.2.3.4-Tetrachlor-[1-<sup>14</sup>C]pentadien-(1.3)-säure-(5)* (1-<sup>14</sup>C-10): 8.1 g 1-<sup>14</sup>C-2 werden mit 16 ccm konz. Schwefelsäure bei 16–17° intensiv durchgerührt, bis die Mischung homogen geworden ist und sich die Säure plötzlich kristallin abscheidet. Nach Aufgießen auf Eis und Nachwaschen mit kalter *n* HCl wird abgesaugt und auf Ton getrocknet. Schmp. 79–81° (aus Benzin 50–70°). Ausb. 5.75 g (77%). Aktivität:  $6.63 \cdot 10^5 \text{ imp} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mMol}^{-1}$ .

*3.4.5-Trichlor-[6-<sup>14</sup>C]pyron-(2)* (6-<sup>14</sup>C-11): 2.5 g 1-<sup>14</sup>C-10 werden 30 Min. auf 150–160° erhitzt. Nach Sublimation bei 0.05 Torr (90° Badtemperatur) und einmaliger Umkristallisation aus Benzin (90–110°) erhält man 2.0 g (95%) vom Schmp. 99–101°<sup>2)</sup>. Aktivität:  $6.68 \cdot 10^5 \text{ imp} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mMol}^{-1}$ .

*Markiertes Diels-Alder-Addukt 12*: 1.35 g (6.8 mMol) 6-<sup>14</sup>C-11 werden mit 1.9 g *Maleinsäureanhydrid* (20 mMol) in 16 ccm absol. Xylol 24 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das entwickelte Kohlendioxid wird durch einen Strom reinsten Stickstoffs in zwei Vorlagen mit carbonatfreier Natronlauge eingeleitet. Das aus der Xylollösung beim Abkühlen auskristallisierende Dienaddukt **12** wird gut mit absol. Xylol ausgewaschen und durch Lösen in Essigester und Ausfällen durch Zugabe von Benzin (50–70°) gereinigt. Ausb. 1.1 g (46%) vom Schmp. 355 bis 357° (Zers.)<sup>11)</sup>. Aktivität:  $6.99 \cdot 10^5 \text{ imp} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mMol}^{-1}$ .

Der Inhalt der Vorlagen wird vereinigt, mit 10 g Ammoniumchlorid in 40 ccm Wasser und anschließend mit 4 g *Bariumchlorid* in 15 ccm Wasser versetzt. Das *Bariumcarbonat* wird abzentrifugiert und mehrmals mit carbonatfreiem Wasser, zweimal mit Aceton und einmal mit Äther gewaschen, bei 70° getrocknet und im Vakuumexsikkator aufbewahrt.

*Messung der <sup>14</sup>C-Radioaktivität*: Ba<sup>14</sup>CO<sub>3</sub> wurde nach dem Eintrocknungsverfahren von Calvin<sup>37)</sup> in dünner Schicht verteilt und unter Berücksichtigung der Selbstabsorption mit dem Meßgerät FH 49 und dem Methan-Durchflußzähler FH 407 (Frieseke & Höpfner, Erlangen-Bruck) untersucht. Alle übrigen Proben wurden nach den Angaben von *Lamprecht* und *Rehberg*<sup>38)</sup> auf lens-paper (Kodak) vermessen.

<sup>37)</sup> M. Calvin, *Isotopic Carbon*, John Wiley and Sons Inc., S. 101, New York 1949.

<sup>38)</sup> W. Lamprecht und H. Rehberg, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **301**, 46 (1955); s. auch C. Entenman, S. R. Lerner, I. L. Chaikoff und W. G. Dauben, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.* **70**, 364 (1949).

### C. Kinetische Messungen

*Verwendete Lösungsmittel:* Tetrachlorkohlenstoff für IR-Spektroskopie (E. Merck), n-Heptan für UV-Spektroskopie (E. Merck); Acetonitril rein (E. Merck) wurde dreimal über  $P_2O_5$  und einmal über wasserfreiem Kaliumcarbonat destilliert, hierauf an einer Vigreux-Kolonnen rektifiziert, Sdp.  $81.5^\circ$ ; Propylencarbonat (Fluka AG) wurde über  $CaCl_2$  getrocknet und rektifiziert, Sdp.<sub>0,1</sub>  $70-72^\circ$ .

*Aufnahme der Eichkurven:* Durch Messen der Durchlässigkeit in 0,5 mm Schichtdicke im Bereich von 5,2 bis  $6.0 \mu$  und Umrechnung in die Extinktionswerte von Lösungen bekannter Konzentrationen an **1** (**2**).

Die IR-spektroskopischen Messungen erfolgten mittels eines Perkin-Elmer IR-Spektrographen Modell 21 mit NaCl-Prisma.

*Kontrolle der IR-spektroskopischen Konzentrationsbestimmung:* An 11 verschiedenen Lösungen von **1** bekannter Konzentration in  $CCl_4$  ergaben sich bei der IR-spektroskopischen Bestimmung maximale Abweichungen von  $\pm 2.2\%$ .

*Ausführung der kinetischen Messungen:* In einem 100-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und geeichtem Innenthermometer werden 50 bzw. 100 ccm Lösungsmittel im Ultrathermostaten auf die gewünschte Temperatur gebracht. Hierauf wird der Rückflußkühler durch einen Glasstopfen ersetzt. Der dritte Ansatzstutzen des Kolbens ist mit einer Gummiserumkappe verschlossen, durch die die gewünschte Menge Aldehyd eingespritzt wird. Alle 5–30 Min. werden mit der Injektionspritze Proben entnommen und die Aldehyd-Konzentration IR-spektroskopisch bestimmt.

[403/66]