

Alfred Roedig und Burkhard Heinrich

Thermisch instabile Allene, IV¹⁾

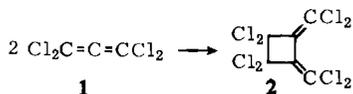
Einige Reaktionen des Perchlorallens und seines Dimeren

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 8. Juni 1967)

An Perchlorallen (**1**) lassen sich im Temperaturbereich von -75 bis -30° Brom und Chlorjod sowie in Gegenwart von AlCl_3 Chlorwasserstoff und aliphatische Säurechloride addieren, ohne daß die Dimerisation zu **2** merklich in Erscheinung tritt. Die Additionsrichtung der unsymmetrischen elektrophilen Agenzien, die geklärt wird, deutet auf eine hohe Elektronendichte am C-2 des Allens hin. Im Zuge der Konstitutionsaufklärung des aus Acetylchlorid und **1** gebildeten Methylketons **8a** werden einige hochchlorierte Ketone (**9**) und Carbonsäuren (**11**, **12**, **13**) beschrieben. Das Allendimere **2** reagiert mit Diazomethan bei 0° unter N_2 -Abspaltung zu dem Spiran **17** mit Cyclopropanring.

In der ersten Mitteilung dieser Reihe²⁾ haben wir die Darstellung des in unverdünntem Zustand nur unterhalb von -50° einigermaßen beständigen Perchlorallens (**1**) beschrieben, das überaus leicht quantitativ zu **2** dimerisiert.



Die Möglichkeit der Chloraddition und der Diensynthese bei tiefen Temperaturen schien auf eine große Reaktionsfreudigkeit dieses Allens auch gegenüber anderen Partnern hinzuweisen²⁾. Praktisch kommen dafür aber nur Substanzen in Betracht, die zwischen -75 und höchstens -30° genügend schnell mit **1** reagieren, bevor sich dieses durch die irreversible Dimerisierung zu **2** der beabsichtigten Umsetzung entzieht. Wir haben inzwischen eine ganze Reihe von weiteren typischen Olefinreaktionen an **1** probiert, die aus diesem Grunde negativ verliefen. Über einige erfolgreiche Versuche, sämtlich in dem angegebenen Temperaturbereich durchgeführt, wird im folgenden berichtet.

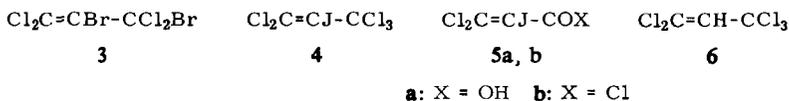
Wie mit Chlor läßt sich **1** auch mit Brom unter Bildung von **3** glatt zur Reaktion bringen. Die analoge Umsetzung mit Jod gelingt jedoch nicht. Dies mag vielleicht weniger mit der geringeren Reaktionsfähigkeit des Jods zusammenhängen als mit der Schwierigkeit, es bei -75° in Lösung zu halten³⁾. Chlorjod, in dem eutektischen

¹⁾ III. Mittel.: A. Roedig und N. Detzer, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

²⁾ A. Roedig, F. Bischoff, B. Heinrich und G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. **670**, 8 (1963); A. Roedig, G. Märkl und B. Heinrich, Angew. Chem. **75**, 88 (1963).

³⁾ In Äther ist Jod bei dieser Temperatur noch hinreichend löslich, doch dürfte die Reaktivität stark vermindert sein, da bei tiefer Temperatur die Komplexbildung mit dem Lösungsmittel besonders begünstigt ist. J. Gröh, Z. anorg. allg. Chem. **162**, 287 (1927).

Gemisch von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff (Schmp. -81°) gut löslich, allerdings auch ungleich additionsfreudiger⁴⁾, liefert in 84proz. Ausbeute ein Addukt. Dessen Hydrolyse mit 65proz. Oleum ergibt eine jodhaltige Carbonsäure, die durch Umwandlung in ihr Chlorid und Hydrolyse mit Ameisensäure rein erhältlich ist. Dieser Säure bzw. ihrem Chlorid muß die Struktur **5a** bzw. **b** und dem Chlorjod-Additionsprodukt somit **4** zukommen⁵⁾.



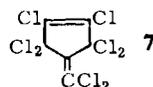
Das Chlorjod ist in **4** labil gebunden. Schon bei 100° läßt sich IR-spektroskopisch die Bildung von **2** nachweisen, die nur über **1** erfolgen kann.

Die Richtung der Addition von Chlorjod deutet auf eine negative Partialladung am C-2 von **1** hin. Dies wird durch die weiteren Reaktionen von **1** bestätigt. So entsteht bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff in absol. ätherischer Lösung bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid⁶⁾ in 77proz. Ausbeute das 2-H-Pentachlorpropen-(1) (**6**), dessen Konstitution durch Synthese aus Chloral und Triphenylphosphin-dichlormethylen und durch seine Hydrolyse zu β,β -Dichlor-acrylsäure einwandfrei gesichert ist²⁾. Unter bestimmten Bedingungen ist **6** auch durch Dechlorierung von 2-H-Heptachlorpropan mit Natrium erhältlich. In der Regel entsteht aber offenbar unter vorheriger Metallierung Hexachlorpropen.

Die katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids bei der Chlorwasserstoffanlage- rung ermutigte zu Versuchen, **1** analog der bekannten Prinsschen Synthese von hochchlorierten Kohlenwasserstoffen⁷⁾ mit Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Hexachlorpropen bzw. dem daraus im AlCl_3 -Komplex gebildeten Perchlorallyl-Kation⁸⁾ umzusetzen. Diese Versuche lieferten durchweg uneinheitliche, mehr oder weniger **2**, **6** und **7** enthaltende Reaktionsgemische, wobei **7**, wie gesondert gezeigt wurde, aus einer AlCl_3 -katalysierten Umlagerung von **2** hervorgegangen ist.

Das Haupthindernis dürfte die Schwerlöslichkeit des Aluminiumchlorids unter den angewandten Reaktionsbedingungen sein.

Diese Komplikation entfällt bei aliphatischen Säurechloriden, soweit diese bis -75° flüssig sind und Aluminiumchlorid zu lösen vermögen. Mit Acetylchlorid und Propionylchlorid ergibt **1** bei gleichzeitiger geringfügiger Dimerisation zu **2** ein 1:1-Addukt⁹⁾, für das unter Berücksichtigung der Additionsrichtung des Chlorjods und des Chlorwasserstoffs die verzweigte Struktur **8** wahrscheinlich ist.



4) E. P. White und P. W. Robertson, J. chem. Soc. [London] **1939**, 1509.

5) Bei Umkehr der Additionsrichtung sollte die Hydrolyse des Addukts Trichloracrylsäure ergeben.

6) Bei Abwesenheit von Aluminiumchlorid bildet sich unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen ausschließlich **2**.

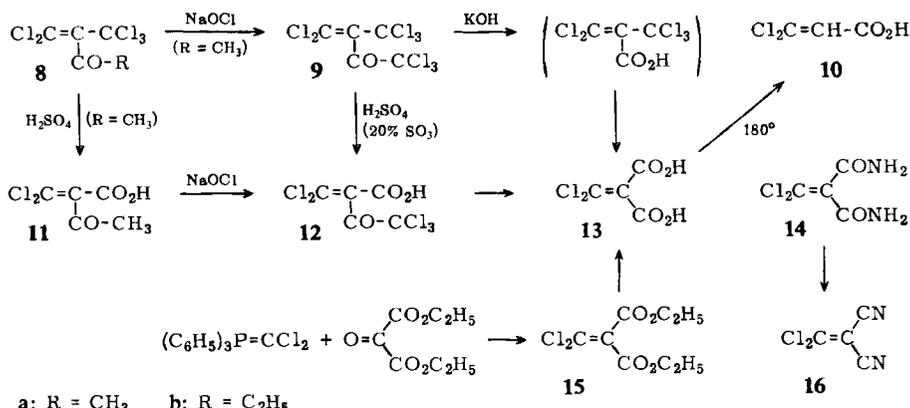
7) H. J. Prins, J. prakt. Chem. (2) **89**, 414 (1914); Recueil Trav. chim. Pays-Bas **51**, 1065 (1932); **54**, 249 (1935).

8) R. West und P. Kwitowski, J. Amer. chem. Soc. **88**, 5280 (1966).

9) Die beste Ausbeute erzielt man in Abwesenheit von Verdünnungsmitteln mit einem Überschuß von 25 Mol Säurechlorid. Geringe Zusätze von Schwefelkohlenstoff stören nicht. Bei Anwesenheit von Äther bleibt die Reaktion aus.

Das NMR-Spektrum von **8a** in CCl_4 zeigt nur ein einziges scharfes Signal der Methylprotonen bei $\tau = 7.45$ ppm (TMS als Standard). Im IR-Spektrum (in kapillarer Schicht) tritt eine ausgeprägte Carbonylbande bei $1718/\text{cm}$ und eine ebenso starke $\text{C}=\text{C}$ -Bande bei $1573/\text{cm}$ auf. Obwohl ein Keton vorliegt, ist mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin kein Derivat erhältlich, was sich durch die starke Chlorsubstitution erklärt.

Zum Strukturbeweis wurde das Keton **8a** der Haloformspaltung unterworfen. Diese läßt sich, wie bei sterisch gehinderten Ketonen mehrfach beobachtet¹⁰⁾, stufenweise durchführen. Natriumhypochlorit bewirkt bei Raumtemperatur nur die Perchlorsubstitution der Methylgruppe. Das Keton **9** wird erst von starker Kalilauge angegriffen. Dabei wird gleichzeitig die allylaktivierte Trichlormethylgruppe hydrolysiert, so daß als Abbauprodukt die Dichlormethylen-malonsäure (**13**) auftritt. Diese Säure ist thermisch sehr stabil und decarboxyliert erst bei 180° zu β,β -Dichlor-acrylsäure (**10**).



a: R = CH_3 b: R = C_2H_5

Die Konstitution der Säure **13** ergibt sich aus ihrer thermischen Zersetzung. Außerdem konnte der Diäthylester **15** in allerdings geringer Ausbeute aus Triphenylphosphindichlormethylen und Mesoxalsäure-diäthylester synthetisiert und zu **13** verseift werden. **13** wurde auch über das Dichlorid und das Diamid **14** in das Dinitril **16** übergeführt.

Bekannt sind die mit **16** isomeren Verbindungen Dichlorfumarsäuredinitril (Schmp. 60 bis 60.5°) und Dichlormaleinsäuredinitril (Schmp. 58 – 59°)¹¹⁾. **16** hat auffälligerweise den Schmp. 60.5° . Das IR-Spektrum von **16** (in KBr) weist eine ausgeprägte $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bande bei $2220/\text{cm}$ sowie eine starke $\text{C}=\text{C}$ -Bande bei $1541/\text{cm}$ auf und unterscheidet sich charakteristisch von dem des Dichlorfumarsäuredinitrils¹²⁾, dem die $\text{C}=\text{C}$ -Bande vollständig fehlt.

Die Säure **13** ist ferner durch Hydrolyse des Ketons **8a** mit konz. Schwefelsäure über die α -Dichlormethylen-acetessigsäure (**11**) und deren Haloformspaltung gut zugänglich. Die Zwischenstufe der Perchlor- α -methylene-acetessigsäure (**12**) ist dabei nicht faßbar. Dagegen gelingt ihre Darstellung aus dem Keton **9**. Die Hydrolyse, durch die Perchlorsubstitution im Vergleich zu **8a** sehr erschwert, erfordert 20proz. Oleum und 60 – 80° .

¹⁰⁾ A. Roedig in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. V/4, S. 507, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1959, dort weitere Literatur.

¹¹⁾ H. Mommaerts, Bull. Soc. chim. Belgique **52**, 64, 69 (1943).

¹²⁾ Das Dichlorfumarsäuredinitril wurde nach N. R. Eldred und D. M. Young, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4338 (1953), durch Chlorierung von Bernsteinsäuredinitril dargestellt. Wir fanden den Schmp. 58.5 – 59.5° , die genannten Autoren 54 – 55° .

Die beiden β -Ketosäuren **11** und **12** sind relativ stabil. Die Decarboxylierung von **11** beginnt erst bei 80–90°, die von **12** bei $\sim 130^\circ$. **12** zersetzt sich in warmem Wasser unter Abscheidung eines scharf riechenden Öles, ist aber aus konz. Salpetersäure ohne merklichen Zerfall umkristallisierbar. Mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin reagiert nur **11**. Das gelbe Dinitrophenylhydrazon löst sich in Alkalilauge mit tief roter Farbe und wandelt sich bei 160°, ohne zu schmelzen, in ein rotes Produkt um, dessen Analyse die Abspaltung von einem Mol Kohlendioxid anzeigt.

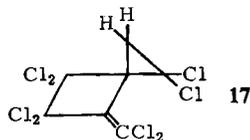
Die Anlagerung von Diazomethan an Allene ist bisher wenig untersucht worden¹³⁾. Allen selbst liefert 4-Methylen-pyrazolin und Cyanallen das 4-Methyl-5-cyan-pyrazol¹⁴⁾. Die Umsetzung von Perchlorallen (**1**) mit ätherischer Diazomethanlösung verlief unbefriedigend. Dagegen reagierte das sonst so reaktionsträge Dimere **2**¹⁵⁾ überraschend leicht.

Aus **1** erhielten wir ein schwer identifizierbares Reaktionsgemisch, aus dem sich nur eine geringe Menge eines Pyrazolins isolieren ließ. Das IR-Spektrum, das charakteristische Banden bei 3106, 2907–2825 (aufgespalten) und 1513/cm aufweist, läßt keine Entscheidung zwischen den verschiedenen Strukturmöglichkeiten zu. Die Dehydrochlorierung des Pyrazolins, das eine exocyclische Dichlormethylengruppe besitzt, sollte zu einem 1,2-Diazafulven führen. Unter Baseneinwirkung entstanden nur amorphe, schwer lösliche Produkte. Beim Erhitzen auf 140° bildete sich in nahezu quantitativer Ausbeute ein farbloses, amorphes Produkt von der Zusammensetzung des Diazafulvens. Das Molekulargewicht entspricht einem Gemisch von Oligomeren.

Der Verlauf der Diazomethanreaktion von **2** ist problematisch. Das erhaltene gelbe, thermisch recht stabile Öl hat die Zusammensetzung $C_7H_2Cl_8$. Demnach wurde Stickstoff bereits bei 0° ohne künstliche Belichtung abgespalten und Methylen an eine der Doppelbindungen von **2** addiert. Unter so milden Bedingungen kann das Diazomethan kein Carben bilden¹⁶⁾. Das NMR- und das IR-Spektrum von $C_7H_2Cl_8$ sprechen für die Spiroverbindung **17**.

Für die CH_2 -Gruppe findet man im NMR-Spektrum (AB-Typ) $\tau_1 = 6.9$ ppm und $\tau_2 = 7.4$ ppm (TMS als externer Standard). Die Kopplungskonstante liegt mit $|J_{AB}| = 9$ Hz durchaus in der Größenordnung, die für geminale Protonen an einem dichlor-substituierten Cyclopropanring zu erwarten ist, wie u. a. aus dem Vergleich mit 2,2-Dichlor-2-acetoxy-cyclopropan $|J_{AB}| = 8.5$ Hz hervorgeht¹⁷⁾.

Das IR-Spektrum (Abbild.) zeigt eine $C=C$ -Bande bei 1653/cm und zwei Banden geringer Intensität bei 3005 und 3090/cm. Die $C-H$ -Valenzschwingungen liegen also der



¹³⁾ A. A. Petrov und A. V. Fedorova, Russian Chemical Reviews 33, 1 (1964); K. Griesbaum, Angew. Chem. 78, 953 (1966), dort weitere Literatur.

¹⁴⁾ W. Ried und H. Mengler, Liebigs Ann. Chem. 678, 113 (1964).

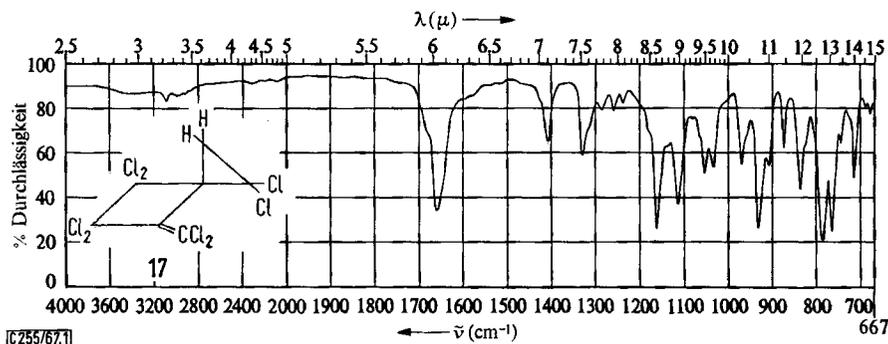
¹⁵⁾ **2** ist im Gegensatz zu dem chlorfreien Grundkörper (A. T. Blomquist und J. Verdol, J. Amer. chem. Soc. 78, 109 (1956)) nicht zur Diensynthese mit Maleinsäureanhydrid und Cyclopentadien befähigt.

¹⁶⁾ Bekannt sind kupfersalz-katalysierte Methylierungen von Olefinen mit Diazomethan, die unter ähnlich milden Bedingungen vor sich gehen. Dabei soll das $CuCH_2^{\ominus}$ -Kation oder ein Carben-Kupfer-Komplex elektrophil wirksam sein. W. Kirmse, M. Kapps und R. B. Hager, Chem. Ber. 99, 2855 (1966), dort weitere Literatur.

¹⁷⁾ W. M. Wagner, H. Kloosterziel und S. v. d. Ven, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 80, 740 (1961); s. a. J. Smidt und T. J. de Boer, ebenda 79, 1235 (1960); H. M. Hutton und T. Schaefer, Canad. J. Chem. 41, 1623, 1857 (1963).

Spannung des Dreirings entsprechend oberhalb von $3000/\text{cm}^{18}$). Auffällig ist das Fehlen der von Ringdeformationen herrührenden Bande im Bereich von $\sim 1020/\text{cm}$, die sonst den Cyclopropanring recht zuverlässig anzeigt. Durch Chlorsubstitution wird diese jedoch nach niedrigeren Frequenzen verschoben (Pentachlorcyclopropan $950-885/\text{cm}$, Hexachlorcyclopropan $907/\text{cm}^{19}$).

Im IR-Spektrum von **17** tritt eine entsprechende Bande bei $932/\text{cm}$ auf. Doch könnte diese auch der >C=CCl_2 -Gruppe zugeordnet werden²⁰.



IR-Spektrum von 1.1.4.4.5.5-Hexachlor-6-dichlormethylen-spiro[2.3]hexan (**17**) in kapillarer Schicht

Bei der Herstellung von **17** wird ein 8facher Überschuß an Diazomethan verwendet, da die Abtrennung von unverändertem **2** schwierig ist. Dennoch tritt nur eine Methylengruppe ein. Offenbar wirkt der Cyclopropanring sterisch hindernd. Butadien addiert ein Mol Dichlorcarben rasch, das zweite jedoch viel langsamer²¹.

Die hohe Reaktionsfähigkeit des Perchlorallens nicht nur mit sich selbst, sondern auch mit anderen Reaktionspartnern, steht im krassen Gegensatz zu dem stabilisierenden Einfluß, den die Perchlorsubstitution sonst auf ungesättigte Systeme ausübt. In einem Allen ist das C-2-Atom als sp -Hybrid erheblich stärker negativ als die sp^2 -hybridisierten C-1- und C-3-Atome²².

Dies erklärt die Additionsrichtung der unsymmetrischen elektrophilen Agenzien. C-1- und C-3-Alkylsubstituenten tragen als Elektronendonatoren gewissermaßen zur „Befriedigung“ des Allensystems bei. Umgekehrt scheint die zunehmende Häufung der induktiv entgegengesetzt wirksamen Halogenatome die Ladungsdichte am C-2 so stark zu verringern, daß dieses das Elektronensystem durch einen raschen $sp \rightarrow sp^2$ -Übergang unter Ausbildung einer σ -Bindung zu „normalisieren“ trachtet. In Ermangelung anderer geeigneter Reaktionspartner tritt dann die Dimerisierung ein, und es ist

¹⁸) L. J. Bellamy, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, S. 13, 23, Verlag Steinkopff, Darmstadt 1966.

¹⁹) S. W. Tobey und R. West, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 1179; J. Amer. chem. Soc. **86**, 56 (1964).

²⁰) A. Fujino, Y. Nagata und T. Sakan, Bull. Soc. chim. Japan **38**, 295 (1965); A. Fujino, K. Kusuda und T. Sakan, ebenda **39**, 160 (1966).

²¹) M. Orchin und E. C. Herrick, J. org. Chemistry **24**, 139 (1959).

²²) H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, S. 71, 571, Verlag Chemie, Weinheim 1964.

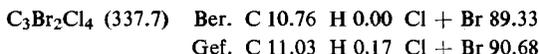
leicht einzusehen, daß die Dimerisierungstendenz in der Reihenfolge Perchlorallen > Perbromallen¹⁾ > Tribromallen²³⁾ abnimmt. Über die Kinetik der Dimerisierung dieser und anderer thermisch instabiler Allene, die genauer untersucht wurde, wird demnächst berichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und den Farbenfabriken Bayer AG, die unsere Arbeit unterstützt haben, sprechen wir unseren ergebensten Dank aus.

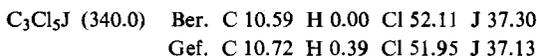
Beschreibung der Versuche

Perchlorallen (1): Aus 3-*H*-Pentachlor-propen-(1) mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak/Propan-Gemisch bei -75° ²⁾. Zu den folgenden Versuchen wird stets das nach dem Abdampfen des Propan*s* i. Vak. bei -75° zurückbleibende Produkt verwendet.

1.1.3.3-Tetrachlor-2.3-dibrom-propen-(1) (3): 8.0 g (45 mMol) **1** werden bei -75° mit 150 ccm Methylenchlorid gemischt und bei der gleichen Temperatur unter Rühren tropfenweise mit 2.5 ccm (49 mMol) Brom versetzt. Nach 20 Stdn. bei -75° bringt man das Reaktionsgemisch durch allmähliche Temperatursteigerung des Kältebades innerhalb von 12–15 Stdn. auf Raumtemperatur. Die Destillation des nach dem Abdampfen des Methylenchlorids i. Vak. verbleibenden Rückstandes ergibt 10.6 g (70%) einer gelblichen Flüssigkeit vom Sdp._{0.8} 75 bis 77°, n_D^{20} 1.6042.



1.1.3.3.3-Pentachlor-2-jod-propen-(1) (4): In 12.5 g (70 mMol) **1** werden bei -75° 24.5 g Chlorjod (150 mMol), die in einem auf -75° vorgekühlten Gemisch aus 150 g Chloroform und 370 g Tetrachlorkohlenstoff suspendiert sind, eingerührt. Man rührt 15 Stdn. weiter und läßt dabei allmählich auf $+20^{\circ}$ kommen. Nach Ausschütteln mit Natriumthiosulfatlösung wird die organische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Man destilliert die Lösungsmittel und geringe Verunreinigungen i. Vak., zuletzt unter 0.05 Torr, ab, worauf 20.5 g (84%) praktisch reines **4** zurückbleiben. Auf eine Destillation kann verzichtet werden. Das Destillat vom Sdp._{0.05} 57–58°, n_D^{20} 1.6219, ist durch geringe Mengen Jod rötlich gefärbt.



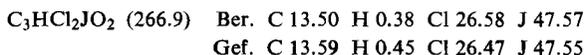
β -Dichlor- α -jod-acrylsäurechlorid (**5b**): 26 g rohe Säure **5a** werden mit 100 g Thionylchlorid 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt und das nach Vertreiben des überschüss. Thionylchlorids zurückbleibende Öl schnell i. Vak. destilliert. Man erhält nach Abtrennung von 5 g eines Vorlaufes 18 g (65%) einer gelben Flüssigkeit vom Sdp._{0.4} 51°.



β -Dichlor- α -jod-acrylsäure (**5a**): 50 g **4** werden unter heftigem Rühren mit 150 ccm 65proz. Oleum vermischt. Zu der tiefbraunen Mischung tropft man unter Eiskühlung 200 ccm 60proz. Schwefelsäure langsam hinzu, wobei gegen Ende der Zugabe schlagartig Aufhellung und starke Chlorwasserstoffentwicklung eintritt. Der Niederschlag wird gut auf Ton abgepreßt und i. Vak. über Ätzkali getrocknet. Man nimmt in viel Benzin (50–70°) auf, trennt von etwas Schwefelsäure ab, trocknet die Benzinlösung und dampft ein: 26 g rohe Säure **5a** vom Schmp. 74–77° (66%).

²³⁾ A. Roedig und N. Detzer, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

Reinigung über das Säurechlorid 5b: 5.0 g **5b** in 50 ccm 100proz. Ameisensäure werden mit 2 ccm konz. Salzsäure 12–15 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abziehen von Ameisensäure und HCl i. Vak. bleiben blaßgelbe Kristalle zurück; nach dem Trocknen i. Vak. aus Benzin (50–70°) 3.8 g (82%) vom Schmp. 76–77.5°.



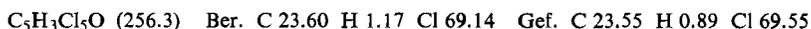
2-H-Pentachlor-propen-(1) (6)

a) 15 g wasserfreies AlCl_3 in 300 ccm absol. Äther werden bei -75° mit 8.0 g **1** vermischt. Man leitet 3 Stdn. lang bei -75° einen nicht zu kräftigen, trockenen HCl-Gasstrom hindurch und steigert die Temperatur im Verlaufe von 2 Stdn. unter weiterem Einleiten von HCl auf 0° . Anschließend wird i. Vak. auf ca. 50 ccm eingeeengt, auf 0° gekühlt und vorsichtig in kleinen Portionen mit zerstoßenem Eis zersetzt. Nach dem Ausschütteln des Äthers mit 2 n HCl und dest. Wasser wird über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Ausb. 7.2 g (77%) vom Sdp.₁₀ 60–61°, n_D^{20} 1.5236.

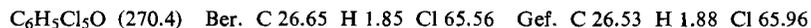
b) 100 g (0.34 Mol) *2-H-Heptachlor-propan* in 325 ccm absol. Benzin (90–105°) werden unter Feuchtigkeitsausschluß zum Sieden erhitzt und innerhalb von 1 Stde. in kleinen Portionen mit 17.8 g (0.78 g-Atome) Natrium versetzt. Nach 24 Stdn. unter Rückfluß wird vom NaCl und größtenteils unveränderten Natrium abfiltriert und destilliert. Ausb. 5.8–6.2 g vom Sdp._{10,5} 59–61°, n_D^{20} 1.5210.

Perchlor-4-methylen-cyclopenten-(1) (7): 5.0 g **2** werden mit 5 g fein pulverisiertem AlCl_3 in 50 ccm trockenem CCl_4 12 Stdn. bei 55–65° gerührt. Man versetzt mit Eis und etwas konz. Salzsäure und wäscht die CCl_4 -Lösung mit NaHCO_3 -Lösung. Der nach dem Trocknen und Abdampfen des CCl_4 verbleibende feste Rückstand wird aus Äthanol unter Zusatz von etwas CCl_4 umkristallisiert. Ausb. 4.6 g (92%) farblose Kristalle vom Schmp. 183°.

1.1-Dichlor-2-trichlormethyl-buten-(1)-on-(3) (8a): 25.0 g (0.14 Mol) **1** werden bei -75° mit 300 ccm frisch dest. Acetylchlorid vermischt. Nach Zugabe von 25 g vorgekühltem wasserfreiem AlCl_3 wird 8 Stdn. bei -75° gerührt und dann die Temperatur in 4 Stdn. auf -20° gesteigert, das Acetylchlorid i. Vak. bei 0° Badtemperatur abdestilliert, der Rückstand stark gekühlt und mit etwa 300 g fein zerstoßenem Eis versetzt. Nach Ausäthern, Trocknen und Abdampfen wird über eine Vigreuxkolonne destilliert. Ausb. 15.5 g (42%) einer blaßgelben Flüssigkeit vom Sdp._{0,05} 55°, n_D^{20} 1.5295.



1.1-Dichlor-2-trichlormethyl-penten-(1)-on-(3) (8b): Analog **8a** aus 6.0 g (33 mMol) **1** mit 70 g (0.76 Mol) Propionylchlorid und 10 g AlCl_3 unter allmählicher Temperatursteigerung von -75 auf 0° in 12 Stdn. Ausb. 5.7 g (66%) vom Sdp._{0,01} 56–57°, n_D^{20} 1.5250.



Perchlor-2-methyl-buten-(1)-on-(3) (9): 10.0 g **8a** in 100 ccm Dioxan werden mit 120 bis 130 ccm Natriumhypochloritlösung (10–11% aktives Chlor) 3–4 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird ausgeäthert, über Calciumchlorid getrocknet und destilliert. Ausb. 10.8 g (76%) farbloses Öl vom Sdp._{0,04} 87–88°, n_D^{20} 1.5534.



Durch Ansäuern der wäßrigen Phase und Ätherextraktion lassen sich 0.4 g Säure **13** vom Schmp. 166–170° gewinnen.

Dichlormethylen-malonsäure (13)

a) 2.0 g **9** werden mit 10 g Ätzkali in 5 ccm Wasser und 10 ccm Dioxan 2 Tage bei Raumtemperatur geschüttelt. Man äthert aus, verwirft die Ätherschicht und säuert die wäßr. Phase mit 4 n HCl an. Durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther, Trocknen und Eindampfen der

Ätherlösung werden 0.42 g (41 %) farblose Kristalle erhalten, die man auf Ton abpreßt und mit Benzin (50–70°) wäscht. Schmp. 167–169°. Reinigung durch Lösen in wenig Äther, Versetzen mit Benzin (50–70°) und Einengen im Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure. Schmp. 171–172°.

$C_4H_2Cl_2O_4$ (184.9) Ber. C 25.97 H 1.19 Cl 38.31 Gef. C 25.78 H 0.98 Cl 37.50

b) Zu einer aus 9.4 g trockenem Chloroform, 8.6 g Kalium-*tert.*-butylat und 20.5 g Triphenylphosphin (je 77 mMol) in absol. Benzin (50–70°) hergestellten Suspension²⁴⁾ werden bei 0° innerhalb von 2 Stdn. 9 g Mesoxalsäure-diäthylester (52 mMol) in 40 ccm Benzin und 15 ccm Äther zugetropft. Nach 12stdg. Rühren bei 0° wird filtriert und das Filtrat i. Vak. eingengt. Durch Destillation erhält man 1.6 g Öl vom Sdp._{0.5} 60–80°, das zur Entfernung von unumgesetztem Mesoxalester mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und redestilliert wird. Der reine Ester **15** hat den Sdp._{0.2} 80°.

0.5 g roher Ester **15** werden mit 80 ccm 8proz. Natronlauge 4 Stdn. auf 80° erwärmt. Durch Ansäuern und Extrahieren mit Äther erhält man 200 mg rohe Säure **13**. Ausb. 6.6 %, bez. auf Mesoxalester. Die Reinigung erfolgt durch Lösen in möglichst wenig Wasser und Zugabe des gleichen Vol. konz. Schwefelsäure bei 0°. Die abgeschiedenen Kristalle werden zweimal mit wenig kalter konz. Salzsäure gewaschen und i. Vak. über Ätzkali getrocknet. Schmp. 171–172°.

c) 1.5 g **11** in 20 ccm Wasser werden mit NaHCO₃ neutralisiert. Nach Zugabe von 25 bis 30 ccm einer schwach alkalischen Natriumhypochlorit-Lösung (10 % aktives Chlor) scheidet sich in kurzer Zeit unter Erwärmung und Trübung Chloroform ab. Nach dessen Abtrennung, gegebenenfalls unter Zusatz von Äther, wird die wäßr. Phase mit 3 g Na₂SO₃ versetzt und mit 2 n HCl angesäuert. Man perforiert mit Äther, trocknet, engt auf etwa 5 ccm ein, gibt 5–7 ccm trockenes Benzin (50–70°) zu, verfährt weiter nach a) und erhält 0.86 g (57 %) farblose Kristalle vom Schmp. 171–172°.

β , β -Dichlor-acrylsäure (**10**): 500 mg Säure **13** vom Schmp. 171° werden 10 Min. auf 180° erhitzt. Aus wenig Benzin (50–70°) erhält man 270 mg (71 %) farblose Kristalle, nach Vakuumsublimation Schmp. und Misch-Schmp. 76–77°.

Dichlormethylen-malonsäureamid (**14**): 3.4 g Säure **13** werden mit 30 ccm Thionylchlorid 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Vertreiben des Überschusses i. Vak. nimmt man das rohe Säurechlorid in absol. Äther auf, leitet unter Rühren NH₃-Gas darüber, bis die Fällung vollständig ist, entzieht dieser das NH₄Cl mit Wasser und trocknet i. Vak. Ausb. 2.0 g (58 %) **14** vom Schmp. > 330° (aus wenig Dimethylformamid).

$C_4H_4Cl_2N_2O_2$ (183.0) Ber. C 26.25 H 2.20 Cl 38.75 Gef. C 26.42 H 2.23 Cl 38.65

2,2-Dichlor-1,1-dicyan-äthylen (**16**): Die innige Mischung von 0.57 g (31 mMol) **14** und 0.78 g P₂O₅ (54 mMol) wird im Säbelölbchen unter 12 Torr vorsichtig mit freier Flamme erhitzt und das farblose, feste Destillat unter 11 Torr resublimiert. Ausb. 0.26 g (57 %) vom Schmp. 60–60.5°.

$C_4Cl_2N_2$ (146.9) Ber. C 32.70 H 0.00 Cl 48.24 Gef. C 32.86 H 0.05 Cl 48.11

α -Dichlormethylen-acetessigsäure (**11**): 35.0 g Keton **8a** und 80 ccm konz. Schwefelsäure werden gleichzeitig aus zwei Tropftrichtern in einen mit Gasableitungsrohr versehenen Dreihalskolben eingetropt und kräftig gerührt. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird vorsichtig mit 700–800 g Eis vermischt. Ausäthern, Trocknen mit Natriumsulfat und Abdampfen liefern 22.2 g alsbald erstarrendes Rohprodukt. Gereinigt wird durch Lösen in wenig Äther, Entfärbung mit Aktivkohle und Verdunsten des Äthers im schwach evakuierten

²⁴⁾ A. Speziale, D. Marco und K. W. Ratts, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1260 (1960).

Exsikkator nach Zugabe des gleichen Volumens Benzin (50–70°). Ausb. 19.5 g (56%) farblose Kristalle vom Schmp. 76–76.5°.

$C_3H_4Cl_2O_3$ (182.9) Ber. C 32.82 H 2.21 Cl 38.75 Gef. C 33.05 H 2.39 Cl 39.40

2,4-Dinitro-phenylhydrazon von 11: Aus 0.20 g *2,4-Dinitro-phenylhydrazin* in 50 ccm 2*n* HCl mit 0.20 g **11** in 25 ccm Wasser nach 2stdg. Stehenlassen bei 0° und Auswaschen mit 2*n* HCl und Wasser. 0.25 g (63%) gelbe Kristalle, die sich bei ~140° unter Rotfärbung und Decarboxylierung zersetzen.

$C_{11}H_8Cl_2N_4O_6$ (363.1) Ber. C 36.41 H 2.21 Cl 19.93 Gef. C 36.82 H 1.88 Cl 20.64

Decarboxylierung des 2,4-Dinitro-phenylhydrazons von 11: 200 mg *Dinitrophenylhydrazon* vom Zers.-P. ~140° werden 20 Min. auf 160° erhitzt, wobei die gelbe Substanz sich ohne zu schmelzen rot färbt. Nach Umkristallisation aus Dimethylformamid erhält man 126 mg (68%) rote Kristalle vom Schmp. 197.5–198.5°.

$C_{10}H_8Cl_2N_4O_4$ (319.1) Ber. C 37.65 H 2.52 Cl 22.23 Gef. C 37.84 H 2.55 Cl 22.21

Perchlor- α -methylen-acetessigsäure (12): Aus 3.0 g *Keton 9* durch 1stdg. Rühren mit 40 ccm 20proz. *Oleum* bei 60–80°, Auftropfen auf Eis, Ausäthern, Trocknen und Eindampfen i. Vak. Der verbleibende Rückstand wird aus konz. Salpetersäure umkristallisiert und mit kaltem Wasser gewaschen. Ausb. 1.6 g (66%) vom Schmp. 97°.

$C_5HCl_5O_3$ (286.3) Ber. C 20.97 H 0.35 Cl 61.91 Gef. C 21.21 H 0.54 Cl 62.04

Tetrachlor-methylen-pyrazolin aus 1 und Diazomethan: 12 g (67 mMol) **1** werden bei –75° mit 350 ccm einer 0.2*m* *Diazomethan*-Lösung (70 mMol) vermischt. Nach 3 Std. bei –75° wird die Temperatur in 5 Std. auf 0° gesteigert und etwa 20 Std. eingehalten. Man engt dann i. Vak. bis auf 100 ccm ein, setzt 50 ccm CCl_4 zu und zieht erneut i. Vak. Lösungsmittel ab, bis sich eine farblose Festschubstanz abscheidet. Durch weiteres Einengen gewinnt man im ganzen 6.0 g festes Rohprodukt. Zurück bleibt ein zähflüssiges gelbes Öl, das sich nach kurzer Zeit unter HCl-Entwicklung vollständig zersetzt. Die Festschubstanz wird aus CCl_4 gereinigt, wobei längeres Erhitzen unbedingt vermieden werden muß. Reinausb. 2.8 g (21%) farbloses Pulver vom Zers.-P. 116°. Die Reinschubstanz ist gut haltbar.

$C_4H_2Cl_4N_2$ (219.9) Ber. C 21.85 H 0.92 Cl 64.49 Gef. C 21.37 H 1.14 Cl 63.22

Thermische Zersetzung des Pyrazolins: 0.30 g des *Pyrazolins* vom Zers.-P. 116° werden innerhalb von 10 Min. auf 140° erhitzt und 15–20 Min. dabei belassen. Das farblose Produkt wird fein verrieben mit wenig Petroläther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.23 g (92%).

$(C_4HCl_3N_2)_n$ (183.4)_n Ber. C 26.20 H 0.55 Cl 57.98 Gef. C 26.71 H 0.82 Cl 57.66

1.1.4.4.5.5-Hexachlor-6-dichlormethylen-spiro[2.3]hexan (17): 15 g (42 mMol) **2** werden mit 800 ccm 0.3*m* ätherischer *Diazomethan*-Lösung (240 mMol) 3 Tage bei 0° stehengelassen. Darauf wird der Äther zusammen mit dem überschüss. *Diazomethan* in 4–5 Anteilen des Gesamtansatzes vorsichtig abdestilliert. Nach Einengen auf etwa 30 ccm wird von bräunlichen Zersetzungsprodukten abfiltriert und zu deren weiterer Ausfällung mit 100 ccm Petroläther versetzt. Die klare gelbe Lösung wird i. Vak. eingedampft und das gelbe Öl destilliert. Ausb. 8.3 g (53%) vom Sdp._{0.03} 96°, n_D^{20} 1.5903.

$C_7H_2Cl_8$ (369.7) Ber. C 22.74 H 0.54 Cl 76.72 Gef. C 22.78 H 0.62 Cl 76.11

[255/67]