

Friedrich Nerdel, Walter Brodowski, Joachim Buddrus, Manfred Fligge, Peter Weyerstahl, Klaus Ulm, Carl Finger und Dieter Klamann

## Addition von Haloformen an polarisierte Doppelbindungen

Aus dem Lehrstuhl für Theoretische Organische Chemie der Technischen Universität Berlin und den Esso-Forschungslaboratorien Hamburg-Harburg

(Eingegangen am 16. Oktober 1967)

Eine Reihe polar substituierter Olefine lieferte mit Haloform und Äthylenoxid in Gegenwart von Tetraalkylammoniumsalzen nicht Dihalogen-cyclopropane, sondern lagerte das Haloform unter Bildung von Trihalogenmethyl-Derivaten an die Doppelbindung an.

Während mit Enolestern in guten Ausbeuten  $\alpha$ -Trihalogenmethyl-Derivate erhalten wurden, erfolgte beim Acrylnitril, Acrylsäure-methylester und Divinylsulfon der Angriff des Trihalogenmethyl-Anions an dem zur funktionellen Gruppe  $\beta$ -ständigen C-Atom. Reaktionen mit Vinylchlorid und Tetrachloräthylen ergaben Cyclopropan-Derivate, Hexachlor-cyclopentadien setzte sich zu Hexachlorbenzol um.

Trihalogen-methide, die durch Eliminierung des Protons aus Haloformen mittels Basen oder durch Thermolyse von Natriumtrichloracetat<sup>1)</sup> sowie nach einigen weiteren, spezielleren Methoden<sup>2)</sup> als Zwischenstufen bei der Erzeugung von Dihalogen-carbenen entstehen, können mit geeignet substituierten Olefinen in Konkurrenzreaktion zur Cyclopropanbildung nucleophile Additionen eingehen. So fand Wagner<sup>3)</sup>, daß beim Erhitzen von Natriumtrichloracetat in 1,2-Dimethoxy-äthan in Gegenwart von Vinylacetat sowohl 1,1-Dichlor-2-acetoxy-cyclopropan (10%) als auch 1-Trichlormethyl-äthylacetat (10%) gebildet wird. Für nucleophile Additionen an Enolacetate gibt es bisher keine anderen Beispiele in der Literatur. De Selms<sup>4)</sup> stellte bei ähnlichen Versuchen mit substituierten Vinylacetaten ein Anwachsen der Ausbeuten an Trichlormethid-Addukt mit steigender Elektronenacceptorwirkung des Carboxylanteils fest, was einen Primärangriff des Anions wahrscheinlich macht, und klärte die Herkunft des zur Neutralisation des Addukts erforderlichen Protons.

### 1. $\alpha$ -Addition

Erhitzt man äquimolare Mengen Vinylacetat, Haloform (**3a—c**) und Äthylenoxid in Gegenwart katalytischer Mengen Tetraäthylammoniumbromid (TÄAB), so ent-

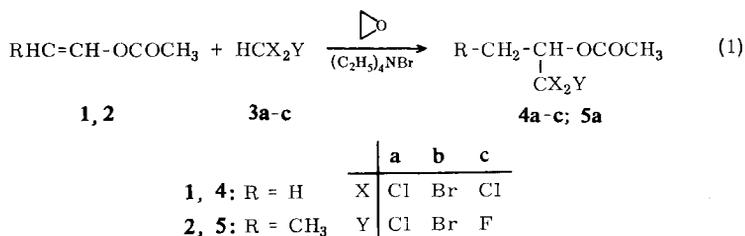
1) W. Wagner, Proc. chem. Soc. [London] **1959**, 229.

2) 2a) W. Parham und E. Schweizer, J. org. Chemistry **24**, 1733 (1959); 2b) F. Grant und W. Cassie, J. org. Chemistry **25**, 1433 (1960); 2c) D. Seyferth, J. Yick-Pui Mui, M. Gordon und J. Burlitch, J. Amer. chem. Soc. **87**, 681 (1965).

3) W. Wagner, H. Kloosterziel und S. Van Der Ven, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **80**, 740 (1961).

4) R. De Selms und T.-W. Lin, Tetrahedron [London] **23**, 1479 (1967).

stehen keine Cyclopropanderivate oder deren Umlagerungsprodukte, sondern gemäß Gleichung (1) die Additionsprodukte **4a–c** in Ausbeuten um 50%.



Auch bei der Reaktion mit Äthylenoxid und Haloform bildet sich offenbar zunächst das Anion  $^{\ominus}\text{CX}_3$ , das sich an die polare Doppelbindung des Vinylacetats addiert und somit einem Zerfall in  $|\text{CX}_2$  und  $\text{X}^{\ominus}$  zuvorkommt.

Das Äthylenoxid (äquimolare Mengen sind nicht erforderlich) hat hier gemeinsam mit TÄAB zum Unterschied von Reaktionen, die zur Cyclopropanbildung führen<sup>5)</sup>, nur eine katalytische Funktion. Es läßt sich nach der Reaktion fast quantitativ zurückgewinnen, sofern es nicht in Nebenreaktionen verbraucht wird. Für die Addition von  $^{\ominus}\text{CBr}_3$  sind lediglich Temperaturen zwischen 50 und 75° erforderlich. Die Reaktion erfolgte mit Chloroform, Bromoform und Fluordichlormethan gleichermaßen gut, versagt aber mit Difluorchlormethan. Dieses Verhalten steht in Einklang mit kinetischen Untersuchungen von *Hine* und *Langford*<sup>6)</sup>, wonach die alkalische Hydrolyse von Chloroform, Bromoform, Dichlorfluormethan zunächst die Anionen  $^{\ominus}\text{CCl}_3$ ,  $^{\ominus}\text{CBr}_3$ ,  $^{\ominus}\text{CFCl}_2$ , diejenige von Difluorchlormethan jedoch nicht  $^{\ominus}\text{CF}_2\text{Cl}$ , sondern direkt  $|\text{CF}_2$  liefert.

Wird die Elektronendichte und damit die Nucleophilie der Doppelbindung des Enolacetats durch Methylsubstituenten erhöht, so unterbleibt die Addition von  $^{\ominus}\text{CCl}_3$ . In Übereinstimmung mit dieser von *De Selms*<sup>4)</sup> gemachten Beobachtung ließ sich Chloroform auch nach der Äthylenoxid-Methode nicht mehr an Isopropenylacetat addieren. Aceton-enolacetat ergab ein Reaktionsgemisch, dessen chromatographische Trennung bisher nicht möglich war. Dagegen konnte ein Gemisch aus *cis*- und *trans*- $\Delta^2$ -Propenylacetat (**2**) noch in verhältnismäßig guten Ausbeuten zu **5a** umgesetzt werden. Als Nebenprodukt von **4c** und **5a** wurde Essigsäure-[2-chlor-äthylester] isoliert.

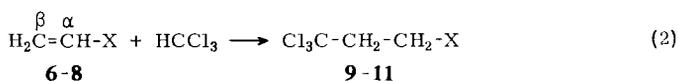
Von den erhaltenen  $\alpha$ -Trihalogenmethyl-acetaten, die sich durch einen angenehmen, durchdringenden Geruch auszeichnen, bildet **4b** farblose Kristalle.

## 2. $\beta$ -Addition

Befindet sich an der Doppelbindung ein Substituent X mit starker Elektronen-acceptorwirkung (**6–8**), so erfolgt die Anlagerung von Trihalogen-methid nach Art der Michael-Addition in  $\beta$ -Stellung zum Substituenten (**9–11**) (**2**).

<sup>5)</sup> *F. Nerdel* und *J. Buddrus*, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 3585; *P. Weyerstahl*, *D. Klamann*, *C. Finger*, *F. Nerdel* und *J. Buddrus*, Chem. Ber. **100**, 1858 (1967); *P. Weyerstahl*, *D. Klamann*, *M. Fligge*, *C. Finger*, *F. Nerdel* und *J. Buddrus*, Liebigs Ann. Chem. **710**, 17 (1967); *D. Klamann*, *M. Fligge*, *P. Weyerstahl*, *K. Ulm* und *F. Nerdel*, Chemie-Ing.-Techn. **39**, 1024 (1967).

<sup>6)</sup> *J. Hine* und *P. Langford*, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5497 (1957).



	X	
6	CN	9
7	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	10
8	SO <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	11

An Acrylnitril, einer sehr wirksamen „Falle“ für nucleophile Reaktionspartner <sup>2c)</sup>, wurde schon von *Bruson*<sup>7)</sup> Chloroform in Gegenwart starker Basen unter Bildung von 4.4.4-Trichlor-butyronitril (**9**) angelagert (Cyanäthylierung). Anstrengungen anderer Autoren<sup>8)</sup>, die nur mäßigen Ausbeuten durch Modifizierung der Bedingungen zu erhöhen, brachten nur geringe Erfolge. Die optimale Ausbeute bei Verwendung des Systems Äthylenoxid/TÄAB liegt bei 16%. Ferner wurden Äthylenchlorhydrin und durch Addition desselben an Acrylnitril entstandenes 3-[2-Chlor-äthoxy]-propionitril isoliert. Die schlechten Ausbeuten sind außerdem durch Verharzungen und unvollständigen Umsatz bedingt.

Das Additionsprodukt von Chloroform an Acrylsäure-methylester, **10**, wurde zur 4.4.4-Trichlor-buttersäure verseift, letztere einerseits in den *p*-Brom-phenacylester, andererseits ins 4.4.4-Trichlor-butyronitril übergeführt. Die Struktur eines höher-siedenden, im Vergleich zu **10** geringer polaren Reaktionsproduktes konnte nicht aufgeklärt werden.

Divinylsulfon (**8**) bildete mit Chloroform unter der katalytischen Wirkung des Systems Äthylenoxid/TÄAB die kristallinen Mono- und Bis-Addukte **11** und **12**.



### 3. Reaktion mit Halogenolefinen

Schließlich interessierten uns Reaktionen von Chloroform/Äthylenoxid mit Doppelbindungen, deren Elektronendichte durch Halogenliganden verringert ist. Von den fünf möglichen Chlor-äthylenen gaben nur Vinylchlorid und Tetrachloräthylen in Ausbeuten um 10% die entsprechenden Dihalogen-cyclopropane **13** und **14**.



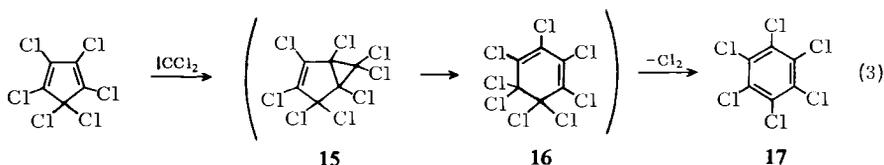
Eine Dihalogen-carben-Addition an Vinylchlorid ist bisher noch nicht beschrieben. Die Darstellung von **14** gelang dagegen auf diese Weise in neuerer Zeit mehreren Autoren<sup>9)</sup>.

<sup>7)</sup> *H. Bruson, W. Niederhauser, T. Riener und W. Hester, J. Amer. chem. Soc.* **67**, 601 (1945).

<sup>8)</sup> *A. Petrov und V. Vdovin, J. allg. Chem. (russ.)* **27**, 45 (1957), *C. A.* **51**, 12044 (1957).

<sup>9)</sup> *S. Tobey und R. West, Tetrahedron Letters* [London] **1963**, 1179; *S. Tobey und R. West, J. Amer. chem. Soc.* **86**, 56 (1964); *W. Moore, S. Krikorian und J. La Parade, J. org. Chemistry* **28**, 1404 (1963); *W. Wagner*, „Trichlormethyl Anions in Neutral Aprotic Media“, S. 14, University of Leiden 1962; *E. Fields und S. Meyerson, J. org. Chemistry* **28**, 1915 (1963); *D. Seyferth, R. Minasz, A. Treiber, J. Burlitch und S. Dowd, J. org. Chemistry* **28**, 1163 (1963); *D. Seyferth, J. Burlitch, R. Minasz, J. Yick-Pui Mui, H. Simmons Jr., A. Treiber und S. Dowd, J. Amer. chem. Soc.* **87**, 4259 (1965).

Hexachlor-cyclopentadien, dessen Reaktionsverhalten als Dienkomponente für Diels-Alder-Reaktionen eingehend untersucht ist, wurde bisher mit Dichlorcarbenen nicht umgesetzt.



Wir erhielten bei 170° mit etwa 5% Ausbeute Hexachlorbenzol (17), das durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert wurde. Die für die Entstehung von 17 vermutlich notwendigen Zwischenstufen 15 und 16 konnten nicht isoliert werden.

### Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden in Einschlußrohren ausgeführt. Bei der Angabe der Reaktionszeiten wurden die Anheiz- und Abkühlzeiten außer Betracht gelassen. Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian A 60-Spektrometer (innerer Standard Tetramethylsilan), die IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer 125-Gitterspektrometer aufgenommen. Die Siede- und Schmelzpunkte sind unkorrigiert. T bedeutet Luftbadtemperatur bei Kugelrohrdestillationen. Die gaschromatographischen Untersuchungen erfolgten mit dem Perkin-Elmer Modell 116 E mit einer 2-m-Silikonsäule oder mit dem Perkin-Elmer F 6-Modell. Trennungen im präparativen Maßstab wurden teils mit dem Autoprep Modell A 700 (Wilkins), teils mit dem Beckman Megachrom vorgenommen. Tetraäthylammoniumbromid wird mit TÄAB abgekürzt.

*Essigsäure-[\beta,\beta,\beta-trichlor-isopropylester] (4a)*: Ein Gemisch aus 17.2 g (0.2 Mol) monomeres *Vinylacetat*, 24.0 g (0.2 Mol) *Chloroform*, 8.4 g (0.2 Mol) *Äthylenoxid* und 0.5 g TÄAB wurde 2 Stdn. auf 170° erhitzt. Fraktionierte Destillation ergab beim Sdp.<sub>10–11</sub> 62.5–65.5° 21.9 g (54%) 4a. Die wiederholte Fraktionierung lieferte ein analysenreines Produkt. Sdp.<sub>11</sub> 64–65° (Lit.<sup>3</sup>): Sdp.<sub>20</sub> 75°).

IR (Film): 1751, 1223/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $q \tau = 4.53$  ( $J = 6.3$  Hz) tert. H, s 7.87 –COCH<sub>3</sub>, d 8.64 ( $J = 6.3$ ) –CH<sub>3</sub>.

*Essigsäure-[\beta,\beta,\beta-tribrom-isopropylester] (4b)*: 8.6 g (0.1 Mol) monomeres *Vinylacetat* wurden mit 25.3 g (0.1 Mol) *Bromoform*, 4.2 g (0.1 Mol) *Äthylenoxid* und 0.5 g TÄAB 4 Stdn. auf 50–75° erhitzt. Bei der anschließenden Destillation am Kugelrohr gingen bei T 59.5 bis 60°/0.1 Torr 18.7 g Rohprodukt über, aus dem nach einiger Zeit 4b auskristallisierte. Ausb. 17.2 g (50%). Schmp. 49–50° (Petroläther (30–70°).

IR (CCl<sub>4</sub>): 1768, 1460, 1378, 1230, 1068/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $q \tau = 4.63$  ( $J = 6$  Hz) tert. H, s 7.86 –COCH<sub>3</sub>, d 8.42 ( $J = 6$ ) –CH<sub>3</sub>.

C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>Br<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (338.9) Ber. C 17.72 H 2.07 Br 70.75 Gef. C 18.06 H 2.41 Br 69.68

*Essigsäure-[\beta-fluor-\beta,\beta-dichlor-isopropylester] (4c)*: 12.9 g (0.15 Mol) monomeres *Vinylacetat* wurden mit 15.5 g (0.15 Mol) *Fluordichlormethan* (Frigen 21), 6.3 g (0.15 Mol) *Äthylenoxid* und 1.0 g TÄAB 2.5 Stdn. auf 155° erhitzt. Bei der Destillation des Reaktionsgemisches fielen beim Sdp.<sub>12</sub> 33–60° 23 g eines Gemisches aus 4c und Essigsäure-[2-chlor-äthylester] (Verhältnis 1.5:1) an, das destillativ nicht zu trennen war. Eine analysenreine Probe wurde

durch präparative Gaschromatographie erhalten. Ausb. ca. 50% (ermittelt aus dem Gaschromatogramm).

IR (CCl<sub>4</sub>): 3000, 2940, 1754, 1450, 1370, 1220/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>): dq  $\tau = 5.42$  ( $J = 8$  und  $6.4$  Hz) tert. H, s 7.88 –COCH<sub>3</sub>, d 8.52 ( $J = 6.4$ ) –CH<sub>3</sub>.

C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>FO<sub>2</sub> (189.0) Ber. C 31.74 H 3.72 Cl 37.40 F 10.05

Gef. C 31.36 H 3.79 Cl 37.44 F 10.06

*Essigsäure-[1-trichlormethyl-propylester] (5a)*: 10.0 g (0.1 Mol) mit 0.1% Hydrochinon stabilisiertes *11-Propenylacetat* (*cis/trans*-Gemisch), 12.0 g (0.1 Mol) *Chloroform*, 8.4 g (0.2 Mol) *Äthylenoxid* und 0.5 g *TÄAB* wurden 2 Stdn. auf 140° erhitzt. Durch Destillation wurde beim Sdp.<sub>12.5</sub> 38–64° eine größtenteils aus Essigsäure-[2-chlor-äthylester] bestehende Fraktion erhalten, die nach Auswaschen mit Wasser und üblicher Weiterverarbeitung 4 g des reinen Esters ergab (Sdp.<sub>12.5</sub> 44–45°, IR (Film): 1739, 1234/cm).

Beim Sdp.<sub>12.5</sub> 79–86° fielen 10.6 g verunreinigtes **5a** an. Durch schonende Fraktionierung bei Sdp.<sub>0.1</sub> 43.5–44° konnte eine weitere Reinigung des thermisch empfindlichen Acetats erzielt werden, dagegen versagte die präparative Gaschromatographie. Ausb. 8.5 g (39%).

IR (CCl<sub>4</sub>): 2960, 1773, 1378, 1220, 1113, 1074, 1034, 1020, 980, 910/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>): dd  $\tau = 4.61$  ( $J = 9$  und  $3$  Hz) tert. H, s 7.84 –COCH<sub>3</sub>, m 7.7–8.3 –CH<sub>2</sub>–, dd 8.95 ( $J = 7$  und  $7$ ), –CH<sub>3</sub>.

*4.4.4-Trichlor-butyrnitril (9)*: In vier Einschlußrohren wurden jeweils 13.3 g (0.25 Mol) *Acrylnitril*, 29.8 g (0.25 Mol) *Chloroform*, 12.3 g (0.28 Mol) *Äthylenoxid* und 0.5 g *TÄAB* 5 Stdn. auf 135° erhitzt. Die schwarzen Reaktionsprodukte wurden vereinigt und nach Abziehen niedrig siedender Anteile fraktioniert destilliert. Beim Sdp.<sub>12</sub> 34° gingen 10 g Äthylenchlorhydrin über. Als nächste Fraktion wurden beim Sdp.<sub>0.5</sub> 54–55° 21.0 g (12%) **9** aufgefangen. Zur Reinigung von geringen Mengen höhersiedenden Produkts wurde im präparativen Gaschromatographen (Säulentemp. 120°) getrennt, dann nochmals destilliert. 17.2 g (10%) farblose Stäbchen (aus Petroläther (60–80°) Nadeln). Schmp. 35–36° (Lit. 7): 41°, Sdp.<sub>768</sub> 219–220° (Lit. 7): Sdp.<sub>760</sub> 214–216°.

IR (Schmelzfilm): 2999, 2995, 2370, 1440, 1280, 1207, 1045 (stark), 697/cm (stark).

NMR (CDCl<sub>3</sub>): m  $\tau = 7.03$ .

Aus den höhersiedenden Fraktionen (ca. 5 g) wurde im präparativen Gaschromatographen ein Nebenprodukt abgetrennt, bei dem es sich nach Analyse und Spektren um 3-[2-Chlor-äthoxy]-propionitril<sup>10)</sup> handelt.  $n_D^{20}$  1.4511.

IR (Film): 2870, 2240, 1920 (verbreitert), 1620 (verbreitert), 1120 (stark), 675 (stark)/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): m 6.26 –CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>Cl, t 7.36  $\tau$  ( $J = 6$ ) –CH<sub>2</sub>CN.

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>ClNO (133.6) Ber. N 10.49 Gef. N 10.67

*4.4.4-Trichlor-buttersäure-methylester (10)*: 43.0 g (0.5 Mol) *Acrylsäure-methylester*, 75.0 g (0.62 Mol) *Chloroform*, 28.0 g (0.62 Mol) *Äthylenoxid*, 1.0 g *TÄAB* und 0.2 g Parabar-441 (Di-tert.-butyl-kresol) wurden, verteilt auf 2 Einschlußrohre, 7.5 Stdn. auf 170° erhitzt. Nach Abziehen der leichtflüchtigen Bestandteile gingen beim Sdp.<sub>5</sub> 50–90° 20 g eines Gemisches über, das nach dem Gaschromatogramm neben Äthylenchlorhydrin zwei weitere Substanzen enthielt. Das Destillat wurde zur Entfernung von Äthylenchlorhydrin zweimal mit 40 ccm Wasser ausgeschüttelt. Eine destillative Trennung der verbliebenen beiden Komponenten gelang nur unvollkommen.

<sup>10)</sup> *IG-Farbenind. A. G.* (Erf. *H. Hopff*), Dtsch. Reichs-Pat. 743224; C. A. **39**, 2766 (1945).

**4.4.4-Trichlor-buttersäure:** Man versetzte die an **10** angereicherte Fraktion mit 140 ccm *n*NaOH, rührte 60 Stdn. bei Raumtemp. und anschließend 3 Stdn. bei 80°. Nach üblicher Aufarbeitung wurden beim Sdp.<sub>0.35</sub> 87–93° 9 g (ca. 10%) ziemlich reine Säure gewonnen. Schmp. 49° (aus Hexan) (Lit.<sup>11)</sup>: 51–52°.

*p*-Brom-phenacyl ester<sup>12)</sup>: Schmp. 112–113°.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>BrCl<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (388.5) Ber. C 37.09 H 2.60 Br 20.57 Cl 27.38  
Gef. C 37.11 H 2.65 Br 20.57 Cl 27.44

Überführung von 4.4.4-Trichlor-buttersäure in **9**: 6 g Säure wurden mit Thionylchlorid und Ammoniumcarbonat in das Amid übergeführt. 2.0 g des rohen Amids wurden mit Phosphorpenoxid verrieben. Bei T 150°/9 Torr destillierte im Kugelrohr erstarrendes Nitril über, das mit dem aus Acrylnitril direkt hergestellten Produkt **9** keine Depression des Misch-Schmp. zeigte.

[3.3.3-Trichlor-propyl]-vinyl-sulfon (**11**) und Bis-[3.3.3-trichlor-propyl]-sulfon (**12**): 23.6 g (0.20 Mol) Divinylsulfon, 29.8 g (0.25 Mol) Chloroform, 11.0 g (0.25 Mol) Äthylenoxid, 0.5 g TÄAB und eine Spatelspitze Hydrochinon wurden 5 Stdn. auf 90° erhitzt. Aus dem schwarzen Reaktionsgemisch schieden sich nach Abziehen von Äthylenoxid und Chloroform 6.8 g (9.5%) festes **12** ab, das abgesaugt und dreimal aus Chloroform umkristallisiert wurde. Schmp. 187°.

IR (KBr): 2998, 2945, 1635 (breit), 1435, 1310, 1278, 1129, 791/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $m \tau = 6.58$ .

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S (356.9) Ber. C 20.19 H 2.26 Cl 59.60 S 8.98  
Gef. C 20.53 H 2.30 Cl 61.02 S 8.03

Das Filtrat (27.5 g) wurde an Aluminiumoxid (mit 3% Wasser deaktiviert) mit Chloroform als Elutionsmittel chromatographiert. Rohausb. an **11** 6.4 g (13.5%), Sdp.<sub>0.05</sub> 87–105°, aus CCl<sub>4</sub> Schmp. 82–84°.

IR (KBr): 1612 (breit), 1440, 1327, 1280, 1133 (stark), 990/cm.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $m \tau = 3.4$ , 3 olef. H,  $m$  6.67 2 –CH<sub>2</sub>–.

C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S (237.6) Ber. C 25.28 H 2.97 Cl 44.78 S 13.50  
Gef. C 25.08 H 2.84 Cl 45.01 S 13.47

1.1.2-Trichlor-cyclopropan (**13**): 7.8 g (0.125 Mol) Vinylchlorid wurden mit 15 g (0.125 Mol) Chloroform, 8.3 g (0.19 Mol) Äthylenoxid und 0.2 g (1 mMol) TÄAB in einem gekühlten Einschlußrohr vereinigt und 5 Stdn. auf 180° erhitzt. Nach Abtrennung von Äthylenoxid bei Normaldruck wurde i. Vak. destilliert. Nur die bei 0.2 Torr in einer Kühlfalle aufgefangene Flüssigkeit enthielt **13**, die höhersiedenden Fraktionen waren frei davon. Gaschromatographisch bestimmter Gehalt an **13** 1.70 g (9.4%, bezogen auf Vinylchlorid). Zur Isolierung des Cyclopropan wurden die entsprechenden Fraktionen einer Reihe gleicher Ansätze vereinigt, mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und bei Normaldruck über eine 25-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert. Reines **13** vom Sdp.<sub>760</sub> 123–124° (Lit.<sup>13)</sup>: Sdp.<sub>760</sub> 123–124°) wurde erst nach Trennung im präparativen Gaschromatographen erhalten.

Hexachlor-cyclopropan (**14**): 42.0 g (0.25 Mol) Perchloräthylen wurden mit 32.0 g (0.27 Mol) Chloroform, 22.0 g (0.5 Mol) Äthylenoxid und 0.5 g (2.5 mMol) TÄAB 5 Stdn. auf 160° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Destillation i. Vak. nach Abziehen der leichtflüchtigen

<sup>11)</sup> R. Foster, A. Larchar, R. Lipscomb und B. McKusik, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5606 (1956).

<sup>12)</sup> Dargestellt nach S. Veibel, Analytik Organischer Verbindungen, 1. Aufl., S. 153, Akademie-Verlag GmbH, Berlin 1960.

<sup>13)</sup> P. Stevens, J. Amer. chem. Soc. **68**, 620, 622 (1946).

Ausgangskomponenten. Die ab Sdp.<sub>0,2</sub> 24° destillierende Fraktion wurde im Kühler zum großen Teil fest. Rohausb. 7 g (ca. 11 %). Aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 103 bis 104° (Lit.<sup>9)</sup>: 102—104°).

*Hexachlorbenzol (17)*: 34.1 g (0.13 Mol) *Hexachlor-cyclopentadien* wurden 5 Stdn. bei 170° mit 15.0 g (0.13 Mol) *Chloroform*, 11 g (0.25 Mol) *Äthylenoxid* und 0.5 g *TÄAB* umgesetzt. Die dunkle, viskose Reaktionsmischung wurde i. Ölpumpenvak. von den Ausgangsverbindungen befreit. Zum Schluß schieden sich dabei bereits bei 230° Badtemp./0.07 Torr kristalline rosafarbene Anteile im Kühler ab. Diese wurden zusammen mit dem Rückstand (2.9 g) in Äther gelöst und über eine mit neutralem Aluminiumoxid gefüllte Säule chromatographiert. Dabei wurden 1.7 g (5 %) **17** isoliert. Schmp. 226—228° (Äther) (Lit.<sup>14</sup>): 227.6°, keine Depression mit einer authent. Probe).

<sup>14</sup>) *F. Krafft*, Ber. dtsch. chem. Ges. **9**, 1087 (1876).