

Alfred Roedig, Hans Georg Kleppe, Gottfried Märkl und Martin Schlosser

Umlagerungen vinyloger Carbonsäurechloride, VI¹⁾

1.5-Pentadien-Sauerstoffverschiebung des *cis*-Pentachlor-5-phenyl-pentadien-(1.3)-ons-(5)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 30. Oktober 1968)

Die bisher nur am Perchlor-pentadien-(1.3)-al-(5) (**4**) und einigen verwandten Aldehyden nachgewiesene thermische Umlagerung zu Carbonsäurechloriden ist auf Ketone übertragbar und an die *cis*-Konfiguration des Pentadiencarbonyl-Systems gebunden. Die Darstellung des umlagerungsfähigen *cis*- und des nicht umlagerungsfähigen *trans*-Pentachlor-5-phenyl-pentadien-(1.3)-ons-(5) (**2**) wird beschrieben. Ein Struktur- und ein Konfigurationsbeweis werden erbracht. Nach der Umlagerung von *cis*-**2** sind zwei stereoisomere Tetrachlor-1-phenyl-pentadien-(1.3)-säuren-(5) (**3b**) isolierbar. Der Alkaliabbau von *cis*- und *trans*-**2** verläuft stereospezifisch unter Bildung von *cis*- bzw. *trans*-1*H*-Pentachlorbutadien (**10**). *cis*-**2** ergibt außerdem Perchlorbutenin (**9**).

In einer früheren Veröffentlichung²⁾ wurde über das eigentümliche Verhalten des Perchlor-pentadien-(1.3)-säure-(5)-chlorids (**1**) berichtet, dessen Umsetzung mit Benzol unter Friedel-Crafts-Bedingungen an Stelle des erwarteten Ketons **2** das Säurechlorid **3a** ergeben hatte. Der Reaktionsverlauf konnte inzwischen dahingehend geklärt werden, daß sich **2** zwar primär bildet, aber im Verlaufe der Aufarbeitung und Reinigung quantitativ in **3a** umlagert. Damit ist zugleich der Beweis erbracht, daß die nach weitgehender Klärung ihres Mechanismus¹⁾ als 1.5-Pentadien-Sauerstoffverschiebung bezeichnete thermische Umlagerung nicht auf Aldehyde beschränkt ist³⁾.

In der bisherigen Ausführungsform der Friedel-Crafts-Reaktion erhält man nach 15–20 Stdn. bei Raumtemperatur durch Destillation unter 0.2 Torr, die immerhin eine Temperaturbelastung von 160–180° mit sich bringt, ein gelbes Öl, aus dem reines Säurechlorid vom Schmp. 60.5° durch Petrolätherzugabe abgeschieden wird. Das IR-Spektrum dieses Öles zeigt neben der für **3a** typischen CO-Bande bei 5.69 μ (1757/cm) eine schwach angedeutete CO-Bande bei 5.95 μ (1681/cm), ein Zeichen dafür, daß die Umlagerung **2** \rightarrow **3a** noch nicht ganz vollständig war. Durch Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf 0–3° und Aufarbeitung unterhalb von 10° wurde nun-

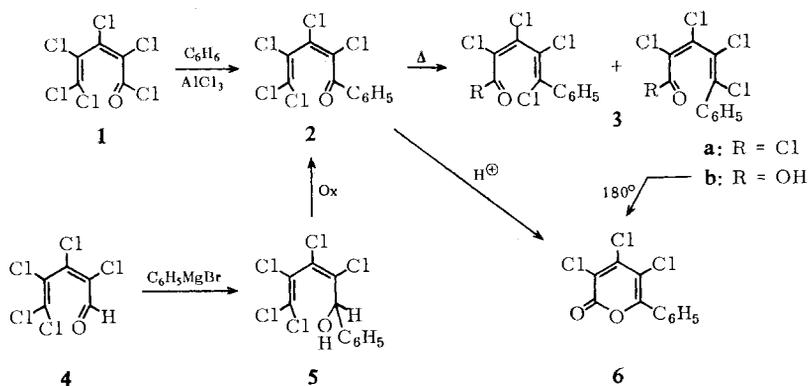
¹⁾ V. Mitteil.: A. Roedig, G. Märkl, F. Frank, R. Kohlhaupt und M. Schlosser, Chem. Ber. **100**, 2730 (1967).

²⁾ A. Roedig, G. Märkl und V. Schaal, Chem. Ber. **95**, 2844 (1962).

³⁾ s. a. A. Roedig, G. Märkl, W. Ruch, H. G. Kleppe, R. Kohlhaupt und H. Schaller, Liebigs Ann. Chem. **692**, 83 (1966).

mehr ein Öl erhalten, aus dessen Petrolätherlösung sich bei -70° reines krist. **2** (Schmp. 22°) abschied. Daß wirklich **2** vorliegt, geht, abgesehen von einer unabhängig davon durchgeführten von dem Aldehyd **4** über das Carbinol **5** zu **2** führenden Synthese, einwandfrei aus dem thermischen Verhalten und sonstigen Reaktionen des Ketons hervor.

Nach 12 Std. in siedendem CCl_4 hat sich **2** quantitativ in **3a** umgelagert, was sich auch sehr schön IR-spektroskopisch am vollständigen Verschwinden der Bande bei 5.95μ und dem zum Schluß alleinigen Vorhandensein der Bande bei 5.69μ verfolgen läßt. Die Umlagerungsgeschwindigkeit des Ketons **2** ist aber merklich kleiner als die des Perchlor-pentadien-(1.3)-als-(5)(4)¹⁾. **2** ist nicht nur gegen Temperatur, sondern auch gegen Feuchtigkeit empfindlich. In Berührung damit wandelt es sich teilweise, rascher und vollständiger bei Säureeinwirkung, in das schon bekannte Pyron **6**²⁾ um. Mit Phenylhydrazin, 2,4-Dinitrophenylhydrazin und Semicarbazid reagiert **2** nicht.

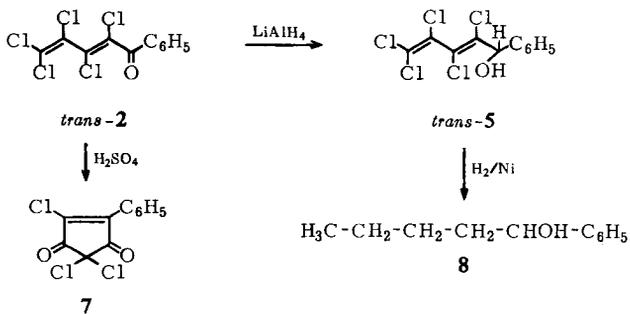


Wie sich an reinem **2** zeigen läßt, scheint dessen Umlagerung nicht zu einem einheitlichen Produkt zu führen. Vielmehr liegt ein Gemisch stereoisomerer Säurechloride **3a** vor, von denen aber nur eines, nämlich das vom Schmp. 60.5° , in krist. Form isoliert werden kann. Die Hydrolyse des krist. Säurechlorids und der nach seiner Abtrennung verbleibenden öligen Anteile liefert zwei verschiedene Carbonsäuren **3b** (Schmp. 121° bzw. 160°). Die Säure vom Schmp. 121° war schon bekannt²⁾. Daß beide Säuren in α,β -Stellung *cis*-konfiguriert sind und sich nur in der Konfiguration an der γ,δ -Doppelbindung unterscheiden, geht einwandfrei daraus hervor, daß sie sich beide bei 180° zu dem Pyron **6**²⁾ cyclisieren lassen. Welcher Säure nun die *cis.cis*- und welcher die *cis.trans*-Konfiguration zukommt, muß vorläufig offenbleiben.

Die Frage, ob die 1.5-Pentadien-Sauerstoffverschiebung stereospezifisch oder, wie es hier den Anschein hat, nicht stereospezifisch abläuft, ist von entscheidender Bedeutung für den Reaktionsmechanismus und wird im Zusammenhang mit der Konfigurationsbestimmung der Säurechloride **3a** bzw. der Carbonsäuren **3b** Gegenstand weiterer Untersuchungen sein⁴⁾.

⁴⁾ Dissertat. H. A. Renk, Univ. Würzburg 1968.

Zu einem überraschenden Ergebnis führte der Versuch, das Keton **2** aus **1** in einer Grignard-Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid darzustellen. Nach Durchführung der Reaktion bei -50° wurde durch Hochvakuumdestillation neben unverändertem **1** und dem Pyron **6** ein konstant siedendes gelbes Öl erhalten, dessen Analyse und IR-Spektrum auf ein Gemisch von **2** und **3a** hinwies. Da eine Trennung durch Destillation nicht möglich war, wurde **3a** durch Hydrolyse zu **3b** beseitigt, worauf aber nicht **2**, sondern eine damit *isomere* Substanz vom Schmp. $63-64^\circ$ isoliert werden konnte. Das IR-Spektrum des Rohproduktes vor der Destillation weist nur *eine* intensive Carbonylbande bei 5.95μ ($1681/\text{cm}$) auf⁵⁾. Beim Erhitzen in siedendem CCl_4 geht die Intensität dieser Bande allmählich zurück, während gleichzeitig die für **3a** charakteristische Bande bei 5.69μ ($1757/\text{cm}$) erscheint. Nach 12 Std. sind beide Banden etwa gleich stark und bleiben auch bei längerem Erhitzen in ihrer Intensität konstant. Hieraus ist der Schluß zu ziehen, daß bei der Grignard-Reaktion von **1** neben dem umlagerungsfähigen **2** noch ein nicht umlagerungsfähiges Isomeres entstanden ist. Dieses verhält sich ebenso wie **2** gegenüber N-Basen völlig inaktiv. Die Reduktion des isomeren Ketons mit Lithiumalanat führt zu einem Carbinol (Schmp. 64°), das mit **5** (Schmp. 84°)⁶⁾ isomer ist. Die IR-Spektren beider Stoffe stimmen im Valenzschwingungsbereich nahezu vollkommen überein. Nach weiterer Reduktion des Carbinols unter enthalogenierenden Bedingungen mit Raney-Nickel/Aluminium-Legierung in äthanolischer Natronlauge, die in 86proz. Ausbeute das 1-Phenylpentanol-(1) (**8**)⁷⁾ ergab, war die Strukturgleichheit mit **5** außer Zweifel. Das Keton (Schmp. $63-64^\circ$) und das zugehörige Carbinol (Schmp. 64°) sind also die *cis*-**2** und *cis*-**5** entsprechenden *trans*-Verbindungen.



trans-**2** ist im Gegensatz zu *cis*-**2** thermisch sehr stabil. Erst ab $\sim 300^\circ$ zersetzt sich die Substanz unter Verharzung. Zum Pyronringschluß sind bei *trans*-**2** viel schärfere Bedingungen erforderlich als bei *cis*-**2**. Bei der üblichen Arbeitsweise ($\text{HCl}/\text{Eisessig}$, siedend)⁸⁾ bleibt *trans*-**2** unverändert. Nach 40 Std. in Titan-tetrachlorid bei 110° sind nur geringe Mengen von **6** entstanden. Mit konz. Schwefelsäure bei 100° erfährt *trans*-**2** eine glatte Cyclisierung zum 2.4.4-Trichlor-1-phenyl-cyclopenten-(1)-di-

⁵⁾ Eine schwache Bande bei 5.6μ kommt dem Pyron **6** zu. **1** ist, wenn ein kleiner Überschuß an Grignard-Lösung verwendet wird, nicht mehr vorhanden.

⁶⁾ A. Roedig, R. Kohlhaupt und G. Märkl, Chem. Ber. **99**, 698 (1966).

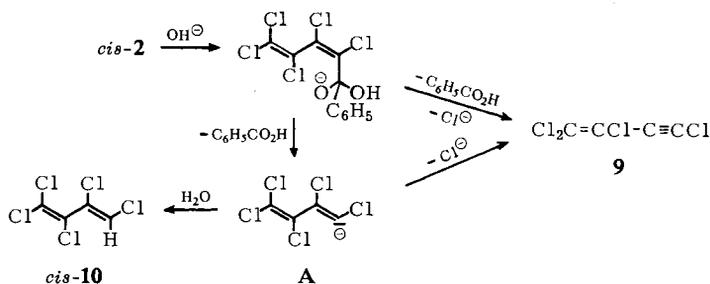
⁷⁾ J. B. Conant und A. H. Blatt, J. Amer. chem. Soc. **50**, 554 (1928).

⁸⁾ M. Julia und J. Bullot, Bull. Soc. chim. France **1960**, 23.

on-(3.5) (7). Der Mechanismus der eigenartigen, offenbar mit einer Allyllagerung und Arylwanderung verbundenen Reaktion ist unbekannt; die Konstitution des Reaktionsproduktes ist einwandfrei gesichert⁹⁾.

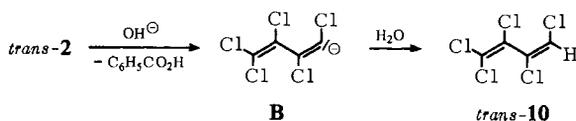
Sehr deutlich kommen die Konfigurationsunterschiede der beiden Ketone **2** beim Alkaliabbau zum Ausdruck. *cis*-**2** wird von $2n$ wäbr. NaOH bei Raumtemperatur nicht angegriffen, *trans*-**2** ist selbst in der Siedehitze beständig. Die Alkalispaltung von *cis*-**2** erfordert wegen der möglichen Konkurrenzreaktionen zu **3** und **6** genau einzuhaltende Bedingungen. Nach der Behandlung mit Kaliumhydroxid in Dioxan bei 55–60° ist außer Benzoesäure und 1*H*-Pentachlor-butadien-(1.3) (**10**) Perchlorbutenin (**9**)¹⁰⁾ nachweisbar.

Die Bildung von **9** könnte durch eine alkinbildende Fragmentierung¹¹⁾ erfolgt sein. Das gleichzeitig entstehende **10**, das unter den Reaktionsbedingungen nicht in **9** übergeht¹²⁾, legt aber einen zweistufigen Reaktionsablauf über das Anion **A** als gemeinsame Vorstufe von **10** und **9** nahe.



Die konfigurative Stabilität von Carbanionen an der olefinischen Doppelbindung ist bekannt¹³⁾. Daher sollte aus dem *cis*-Keton **2** das *cis*-Butadien **10** entstanden sein. Dies bestätigt die viel schwerer ablaufende und in ihrem Ergebnis andersartige Alkalispaltung des *trans*-Ketons **2**. Mit Kaliumhydroxid in siedendem Dioxan wird aus *trans*-**2** neben Benzoesäure nur *trans*-**10** und keine Spur von **9** gebildet.

In Bestätigung der an metallierten Halogenolefinen gemachten Beobachtungen ist die im Carbanion **B** nur mögliche *cis*-Eliminierung gegenüber der *trans*-Eliminierung in **A** sehr viel langsamer; **B** wird daher gänzlich als *trans*-Olefin **10** abgefangen.



⁹⁾ G. Märkl, A. Roedig und V. Schaal, Chem. Ber. **95**, 2852 (1962).

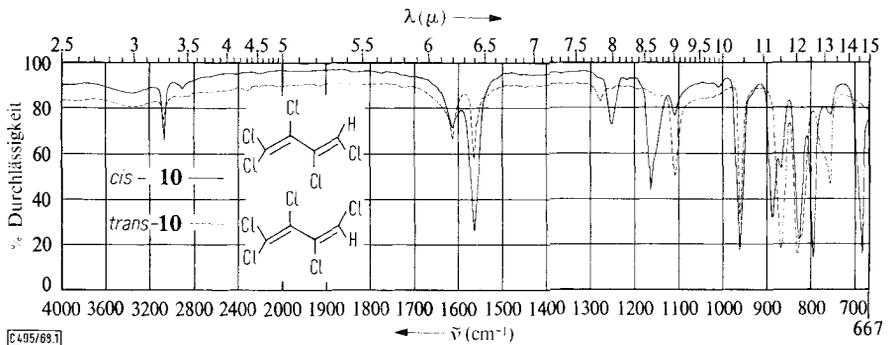
¹⁰⁾ A. Roedig und R. Kohlaupt, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 1107.

¹¹⁾ C. A. Grob und P. W. Schiess, Angew. Chem. **79**, 1 (1967), und zwar S. 7.

¹²⁾ Hierüber wird im Zusammenhang mit weiteren Untersuchungen zur Stereoisomerie der Pentachlorbutadiene **10** gesondert berichtet.

¹³⁾ D. Seyferth und L. G. Vaughan, J. Amer. chem. Soc. **86**, 883 (1964); G. Köbrich, Angew. Chem. **79**, 15 (1967).

Die IR-Spektren (Abbild.) der aus *cis*- und *trans*-2 entstandenen 1*H*-Pentachlorbutadiene-(1.3) (10) beweisen ihre Nichtidentität. Übereinstimmung besteht nur im Bereich der Valenzschwingungen¹⁴⁾. 10 aus *cis*-2 hat das bandenreichere Spektrum.



IR-Spektrum (in kap. Schicht) von *cis*- und *trans*-1*H*-Pentachlor-butadien-(1.3) (10)

In dem Keton 2 wurde erstmals eine Verbindung, die die konstitutionellen Voraussetzungen zur 1.5-Pentadien-Sauerstoffverschiebung erfüllt, in der umlagerungsfähigen *cis*- und in der nicht umlagerungsfähigen *trans*-Form zugänglich, was wesentlich zur Abklärung des Reaktionsmechanismus dieser Umlagerung beiträgt. Daß die Friedel-Crafts-Reaktion von *cis*-1 mit Benzol ausschließlich *cis*-2 ergibt, versteht sich ebenso von selbst wie der Erhalt der Konfiguration bei dem Übergang von *cis*-4 über *cis*-5 zu *cis*-2. Eine Erklärung für die gleichzeitige Bildung von *cis*- und *trans*-2 aus *cis*-1 in der Grignard-Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid ist schwer zu geben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für großzügige Sachbeihilfen. Den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, verdanken wir wertvolle Chemikalienspenden.

Beschreibung der Versuche

cis-Pentachlor-5-phenyl-pentadien-(1.3)-on-(5) (2)

a) *Durch Friedel-Crafts-Reaktion*: In eine Mischung von 28.8 g (0.1 Mol) *Perchlor-pentadien-(1.3)-säure-(5)-chlorid* (1), 8.6 g (0.11 Mol) *Benzol* und 100 ccm CS₂ werden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß in 30 Min. 13.4 g (0.1 Mol) fein pulv. AlCl₃ bei -10 bis -15° eingetragen. Nach 36stdg. Rühren bei 0-3° wird auf Eis gegossen und das abgeschiedene Öl mit 5proz. NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Man trocknet und zieht das Lösungsmittel i. Vak. unterhalb von 10° ab. Das zurückbleibende viskose Öl wird unter 0.01 Torr über P₂O₅ getrocknet. Rohausb. 27 g (82%). Reinigung durch Lösen in absol. Benzin (50 bis 70°) und Auskristallisieren bei -70°, sowie durch mehrfaches Lösen in absol. Methanol und Abkühlung auf -30°. Reinausb. 11.1 g (33%). Schmp. 22-23°. *n*_D²⁰ 1.6025.

C₁₁H₅Cl₅O (330.4) Ber. C 39.98 H 1.53 Cl 53.66 Gef. C 40.20 H 1.84 Cl 53.32

b) *Durch Grignard-Synthese*: Zu einer aus 0.4 g *Magnesium* und 2 g *Brombenzol* in 10 ccm absol. Äther bereiteten Grignard-Lösung werden bei 0° 2.5 g *Perchlor-pentadien-(1.3)-al-(5)*

¹⁴⁾ C—H: *cis* 3.26 μ (3067/cm), *trans* 3.25 μ (3077/cm). Die aufgespaltenen und intensitätsverschiedenen C=C-Banden, die bei *cis*- und *trans*-10 praktisch zusammenfallen bei 6.18 μ (1618/cm) und 6.37 μ (1570/cm) sind möglicherweise überlagert durch den Oberton der Banden bei 12.05 μ (830/cm), 12.14 μ (824/cm) bzw. 12.60 μ (794/cm).

(4)⁶) zugetropft. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird auf eine Mischung aus Eis und 2n H₂SO₄ gegossen und nach üblicher Aufarbeitung ein orangefarbenes Öl erhalten, das bei 0° erstarrt. Durch Umkristallisation aus Benzin (50--70°) erhält man 2 g (58%) *cis*-Pentachlor-5-phenyl-pentadien-(1.3)-ol-(5) (5). Farblose, derbe Kristalle vom Schmp. 83.5--84.5°.

C₁₁H₇Cl₅O (332.5) Ber. C 39.73 H 2.13 Cl 53.32 Gef. C 39.82 H 2.16 Cl 52.54

30 g *tert*-Butylalkohol werden bei 0° mit 20 g CrO₃, 180 ccm CCl₄ und 35 ccm Eisessig verrührt und bei 0° über Natriumsulfat getrocknet. 200 ccm dieser Oxydationslösung werden in 1 Stde. unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß zu einer Lösung von 16.6 g (0.05 Mol) 5 in 100 ccm trockenem CCl₄ getropft. Nach weiterem 16stdg. Rühren bei 0--2° wird auf Eis gegossen und mehrmals mit einer kaltgesättigten, wäbr. Hydrazinsulfatlösung ausgeschüttelt. Wenn die N₂-Entwicklung nachläßt, trennt man die goldgelbe organische Phase ab und extrahiert die wäbr. Lösung mehrmals mit CCl₄ nach. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit 5proz. NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ bei 0° getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. unterhalb von 10° wird das verbleibende viskose Öl unter 0.01 Torr über P₂O₅ getrocknet. Durch Aufnehmen in 100 ccm absol. Benzin (50--70°) lassen sich geringe Mengen unlöslicher Zersetzungsprodukte abtrennen. Aus der Benzinlösung isoliert man durch Eindampfen i. Vak. 15.4 g (93%) rohes, öliges 2. Reinigung wie zuvor.

Umlagerung von *cis*-2 in Tetrachlor-1-phenyl-pentadien-(1.3)-säure-(5)-chlorid (3a): 10.0 g *cis*-2 werden in 75 ccm trockenem CCl₄ 12 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhält man durch Destillation 9.2 g (92%) rohes 3a vom Sdp._{0.4-0.6} 120--135° in Form eines gelben Öles, aus dem sich nach Zugabe von Petroläther und Abkühlen auf -10° 3.8 g 3a vom Schmp. 60--61.5° abscheiden.

Stereoisomere Tetrachlor-1-phenyl-pentadien-(1.3)-säuren-(5) (3b)

a) Isolierung der Säure vom Schmp. 121° aus dem Säurechlorid 3a vom Schmp. 61° und Darstellung des Gemisches der stereoisomeren Säurechloride 3a aus Perchlor-pentadien-(1.3)-säure-(5)-chlorid (1) und Benzol nach Lit. 2).

b) Isolierung der Säure vom Schmp. 160°: 118 g des nach Abtrennung des kristallinen Säurechlorids 3a vom Schmp. 61° anfallenden Öles werden unter Eiskühlung mit einer Lösung von 40 g NaOH in 250 ccm Wasser durchgeschüttelt und anschließend 2 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Dann gibt man Wasser bis zur Homogenität zu, säuert die braune Lösung mit konz. Salzsäure an und nimmt das abgeschiedene Öl in Äther auf. Das nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers i. Vak. zurückbleibende Öl erstarrt beim Abkühlen zu einem Kristallbrei. Durch Absaugen und Waschen mit viel Benzin (30--50°) gewinnt man 41.3 g (37%) rohe Säure. Reinausb. 30.7 g farblose Kristalle vom Schmp. 159.5--160.5° nach mehrfacher Umkristallisation aus viel Benzol unter Zusatz von Aktivkohle.

C₁₁H₆Cl₄O₂ (312.0) Ber. C 42.23 H 1.94 Cl 45.46 Gef. C 42.20 H 2.23 Cl 45.36

3.4.5-Trichlor-6-phenyl-pyron-(2) (6)

a) Aus dem *cis*-Keton 2: 1.0 g *cis*-2 wird in 40 ccm Eisessig mit 1 ccm halbkonz. Salzsäure 14 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdampfen des Eisessigs i. Vak. wird der kristalline Rückstand in Äther aufgenommen, mit 5proz. NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers gewinnt man durch Sublimation unter 0.05 Torr (105° Badtemp.) 0.5 g (60%) 6, Umkristallisation aus Benzin (90--110°). Farblose Kristalle vom Schmp. und Misch-Schmp. 112--114.5° 2).

b) Aus dem *trans*-Keton 2: 3.0 g *trans*-2 werden in 40 ccm Titan-tetrachlorid unter Feuchtigkeitsausschluß langsam erwärmt. Bei 60° tritt Lösung unter Gelbfärbung ein. Bei 110°

beginnt eine schwache HCl-Entwicklung und allmähliche Niederschlagsbildung. Nach 40stdg. Rühren wird mit Eis und konz. Salzsäure zersetzt und ausgeäthert. Nach dem Waschen der Ätherlösung mit 5proz. NaHCO₃-Lösung und Trocknen über Natriumsulfat verbleiben beim Abdampfen 2.3 g eines festen Rückstandes. Aus diesem lassen sich durch Umkristallisation aus Benzin (90–110°) 0.4 g (16%) vom Schmp. und Misch-Schmp. 112–114° isolieren. Durch Verarbeitung der Mutterlauge kann man 1.9 g (63%) *trans*-2 zurückgewinnen.

c) Aus der Carbonsäure **3b** (Schmp. 160°): 3.0 g Säure **3b** vom Schmp. 160° werden unter Feuchtigkeitsausschluß langsam auf 180° erwärmt und 1 Stde. bei dieser Temperatur belassen. Durch Sublimation des erstarrten Rohproduktes erhält man 2.45 g (93%) **6** vom Schmp. und Misch-Schmp. 112°.

Grignard-Reaktion von Perchlor-pentadien-(1.3)-säure-(5)-chlorid (1) mit Phenylmagnesiumbromid

a) 100 g Säurechlorid **1** in 400 ccm absol. Äther werden bei –50° unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß innerhalb von 1 Stde. tropfenweise mit der aus 11.7 g Magnesium-Spänen und 55 g Brombenzol in 100 ccm absol. Äther bereiteten Grignard-Lösung versetzt. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemperatur und 3stdg. Rühren bei 30° wird auf eine Mischung aus Eis und verd. Schwefelsäure gegossen. Die Ätherphase wird mit 5proz. NaHCO₃-Lösung ausgewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Durch Destillation gewinnt man 2 Fraktionen: 22 g vom Sdp._{0.05} 70–86° und 57 g vom Sdp._{0.05–0.2} 87–170°. Die erste Fraktion siedet bei nochmaliger Destillation bei 77°/0.05 Torr und besteht aus unverändertem **1**. Die zweite Fraktion erstarrt größtenteils zu einem Kristallbrei, der in dem gleichen Vol. Benzin (90 bis 110°) gelöst wird. Bei 0° kristallisieren aus der Benzinlösung 11–12 g 3.4.5-Trichlor-6-phenylpyron-(2) (**6**) in Form farbloser langer Nadeln aus. Schmp. 110–112°. Nach der Abtrennung von **6** wird das Benzin i. Vak. abgezogen, wobei etwa 45 g eines Gemisches der Säurechloride **3a** und des *trans*-Ketons **2** als gelbes Öl zurückbleiben, das nach mehrmaliger Destillation konstant bei 100°/0.001 Torr siedet. n_D^{20} 1.6011.

C₁₁H₅Cl₅O (330.4) Ber. C 39.98 H 1.53 Cl 53.66 Gef. C 40.03 H 1.63 Cl 53.11

b) Reindarstellung von *trans*-Pentachlor-5-phenyl-pentadien-(1.3)-on-(5) (*trans*-2): 40 g des zuvor beschriebenen Isomeregemisches **3a/trans**-2 werden mit 150 ccm 2*n* NaOH unter kräftigem Rühren kurze Zeit auf 70° erwärmt. Man verdünnt mit dem gleichen Vol. Wasser und äthert aus. Aus der getrockneten Ätherlösung gewinnt man durch Abdampfen i. Vak. ein gelbes Öl, das beim Anreiben kristallisiert. Ausb. 10.2 g farblose Kristalle vom Schmp. 63–64° nach mehrmaliger Umkristallisation aus 96proz. Äthanol.

C₁₁H₅Cl₅O (330.4) Ber. C 39.98 H 1.53 Cl 53.66 Gef. C 40.19 H 1.57 Cl 53.60

Durch Ansäuern der wäßrigen alkalischen Lösung mit konz. Salzsäure und Ausäthern sind 26.5 g Gemisch der rohen, stereoisomeren Tetrachlor-1-phenyl-pentadien-(1.3)-säuren-(5) (**3b**) isolierbar.

c) Nach Ausführung der Grignard-Reaktion mit 50 g Säurechlorid **1** mit einer aus 41 g Brombenzol und 9.7 g Magnesium-Spänen bereiteten Grignard-Lösung in insgesamt etwa 300 ccm Äther unter den zuvor angegebenen Bedingungen wird unter ständiger Eiskühlung aufgearbeitet und der Äther i. Vak. bei einer Badtemperatur von max. 10° abgezogen. Man erhält 51 g rohes, öliges Gemisch von *cis*- und *trans*-Pentachlor-5-phenyl-pentadien-(1.3)-on-(5) (**2**), dessen IR-Spektrum (in kap. Schicht) nur eine C=O-Bande bei 5.96 μ (1678/cm) zeigt. Durch 12stdg. Erhitzen von 10 g dieses Gemisches in 75 ccm trockenem CCl₄ unter Rückfluß erhält man nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. durch Destillation 7.5 g des unter a) beschriebenen Gemisches der stereoisomeren Säurechloride **3a** mit *trans*-2 vom Sdp._{0.1–0.2} 100–126°, dessen IR-Spektrum (in kap. Schicht) 2 C=O-Banden bei 5.96 μ (1678/cm) und 5.68 μ (1761/cm) zeigt.

trans-Pentachlor-5-phenyl-pentadien-(1.3)-ol-(5) (*trans*-5): 20.0 g *trans*-2 in 200 ccm absol. Äther werden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß bei -10° tropfenweise mit der Suspension von 1.2 g $LiAlH_4$ in 50 ccm absol. Äther versetzt. Nach 4stdg. Rühren bei Raumtemperatur werden 10 ccm Äthanol und 100 ccm verd. Schwefelsäure vorsichtig zugesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung lassen sich aus der Ätherlösung 18 g eines gelben Öles isolieren, aus dem sich nach Aufnahme in wenig Benzin ($50-70^{\circ}$) und Abkühlung auf -10° 9.2 g (45.5%) farblose Kristalle vom Schmp. $64-64.5^{\circ}$ (aus Benzin $50-70^{\circ}$) abscheiden.

$C_{11}H_7Cl_5O$ (332.5) Ber. C 39.74 H 2.13 Cl 53.32 Gef. C 39.96 H 2.05 Cl 53.39

Phenylurethan von *trans*-5: Nach 15stdg. Erhitzen von 1.0 g *trans*-5 mit 0.4 g Phenylisocyanat in 15 ccm Benzol unter Rückfluß und dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. bleiben 1.3 g (96%) gelbes Öl zurück, das beim Anreiben mit wenig Petroläther erstarrt. Farblose Kristalle vom Schmp. $123-123.5^{\circ}$ nach der Destillation unter 0.2 Torr bei 190° (Badtemp.) und mehrmaliger Umkristallisation aus Benzin ($90-110^{\circ}$).

$C_{18}H_{12}Cl_5NO_2$ (451.6) Ber. C 47.87 H 2.68 Cl 39.26 N 3.10

Gef. C 48.17 H 2.75 Cl 38.80 N 3.30

1-Phenyl-pentanol-(1) (8) aus dem *trans*-Carbinol 5: In 130 ccm einer aus 20 g NaOH, 90 ccm Äthanol und 90 ccm Wasser bereiteten Lösung trägt man 4.0 g *trans*-5 ein, erhitzt zum Sieden und versetzt innerhalb von 15 Min. portionsweise mit 15 g Raney-Nickel/Aluminium-Legierung. Nach 30 Min. bei 75° gibt man weitere 30 ccm dieser Lauge und 3 g Legierung hinzu. Nach insgesamt 1 Stde. wird die braune Lösung heiß abgesaugt, der Rückstand auf dem Filter mehrmals mit Wasser und Äthanol gewaschen und das Filtrat ausgeäthert. Man schüttelt die Ätherlösung mehrfach mit NaCl-Lösung aus, trocknet den Äther über Na_2SO_4 und gewinnt durch Destillation 1.7 g (86%) 8 vom Sdp.₁₅ $126-127^{\circ}$. n_D^{20} 1.5108. Lit.⁷⁾ Sdp.₁₂ $120-125^{\circ}$, n_D^{20} 1.5112.

2.4.4-Trichlor-1-phenyl-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (7): 1.5 g *trans*-2 werden mit 20 ccm konz. Schwefelsäure 30 Min. bei 100° gerührt. Nach dem Abkühlen wird mit wenig Eis zersetzt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers erhält man 1.12 g (89%) goldgelbe Kristalle, die nach Umkristallisation aus Benzin ($90-110^{\circ}$) den Schmp. und Misch-Schmp.⁹⁾ $111-112^{\circ}$ zeigen.

Alkaliabbau des *cis*-Ketons 2: 3.3 g (0.01 Mol) *cis*-2 werden mit 1.7 g (0.03 Mol) fein pulv. KOH in 75 ccm Dioxan 14 Stdn. bei $55-60^{\circ}$ intensiv gerührt. Anschließend engt man auf ca. 25 ccm ein und gießt die Lösung in 100 ccm Wasser. Das abgeschiedene Öl wird in Äther aufgenommen, die Ätherlösung wird mit $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen und getrocknet. Durch Destillation erhält man 0.85 g eines Gemisches von *cis*-1H-Pentachlor-butadien-(1.3) (*cis*-10) und Perchlorbutenin (9) vom Sdp.₁₂ $74-82^{\circ}$. IR-Spektrum (in kap. Schicht) CH 3.30μ (3030/cm), $C \equiv C$ 4.52μ (2212/cm). Aus der wäbr. Phase gewinnt man durch Ansäuern mit konz. Salzsäure, Ausäthern und Sublimation unter 0.05 Torr (Badtemp. 100°) 0.8 g (66%) Benzoesäure vom Schmp. $119-121^{\circ}$ (aus Benzin $90-110^{\circ}$).

Alkaliabbau des *trans*-Ketons 2: 9.9 g (0.03 Mol) *trans*-2 werden mit 5.1 g (0.09 Mol) fein pulv. KOH in 200 ccm Dioxan 14 Stdn. unter kräftigem Rühren unter Rückfluß gekocht. Durch Eintragen in Wasser und Ausäthern gewinnt man durch Destillation 4.3 g (63%) *trans*-1H-Pentachlor-butadien-(1.3) (*trans*-10) vom Sdp.₁₂ 73° . Aus der wäbr. Lösung lassen sich, wie zuvor beschrieben, 2.7 g (73%) Benzoesäure vom Schmp. $119-121^{\circ}$ isolieren.

Identifizierung von *cis*-10 und *trans*-10 durch Reduktion zu Diacetylen und Fällung als Kupfer-diacetylid nach der in Lit.¹⁵⁾ beschriebenen Methode.

¹⁵⁾ A. Roedig und R. Kloss, Liebigs Ann. Chem. 612, 1 (1958).