

Alfred Roedig, Gottfried Märkl und Hermann Schaller

Umlagerungen vinyloger Carbonsäurechloride, IX¹⁾

Synthese und Ringschlußreaktionen von polyhalogenierten *cis,cis*-2.4.6-Heptatriensäuren und -Heptatrienalen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 22. Oktober 1969)

In die perhalogenierte Polyenkette von Perchlorpentadien-(2*c*.4)-al (**1**) wird eine zusätzliche halogensubstituierte *cis*-Doppelbindung auf dem folgenden Wege eingeführt: Wittig-Olefinierung von **1** mit Triphenylphosphin-methoxycarbonylmethylen, Bromierung des C₇-Esters **2** → **3**, Dehydrobromierung und Verseifung von **3** zur Dienensäure **4**, die Halogene bevorzugt zu den *cis*-Säuren **5** addiert; die Reduktion der Aziridide dieser Säuren liefert die Heptatrienale **6**. Die thermische Zersetzung der Säuren **5** führt zu den vinylsubstituierten α -Pyronen **8**, während sich die Aldehyde **6** unter Protonenkatalyse in die vinylsubstituierten γ -Pyrone **14** umwandeln. Der Abbau von **5** ist mit einer teilweisen Aromatisierung zu **9** verbunden. Die Aldehyde **6** sind als höhere Homologe von **1** nicht zu einer analogen thermischen Umlagerung befähigt.

Rearrangements of Vinylogous Acyl Chlorides, IX¹⁾

Synthesis and Cyclisations of Polyhalogenated *cis,cis*-Hepta-2,4,6-trienoic Acids and Heptatrienals

An additional halogen substituted *cis*-double bond is introduced into the perhalogenated conjugated system of perchloropenta-2*c*.4-dienal (**1**) by the following synthetic steps: Wittig reaction of **1** with triphenylphosphine methoxycarbonylmethylene, bromination of the C₇-ester **2** → **3**, dehydrobromination and saponification of **3** to the acetylenic acid **4**, which adds halogens preferentially in the *cis*-position, forming **5**, reduction of the aziridine derivatives of these acids gives the heptatrienals **6**. The formation of vinyl substituted α -pyrones **8** from the acids **5** by thermal degradation and the proton-catalysed formation of vinyl substituted γ -pyrones **14** from the aldehydes **6** are described. The degradation of **5** is accompanied by aromatisation to **9**. In contrast to **1** the aldehydes **6** are not able to undergo intramolecular thermal rearrangement.

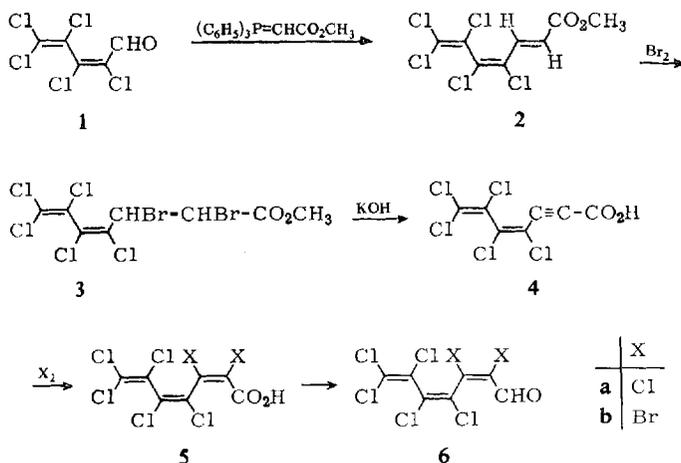
Nach Aufklärung des Mechanismus der als 1.5-Pentadien-Sauerstoffverschiebung erkannten thermischen Umlagerung von Perchlorpentadien-(2*c*.4)-al (**1**)²⁾ haben wir die Synthese des Perchlorheptatrien-(2*c*.4*c*.6)-als (**6a**) in Angriff genommen, um zu prüfen, ob dieses zu einer analogen 1.7-Heptatrien-Sauerstoffverschiebung befähigt ist. Obwohl statt der sechsgliedrigen cyclischen Zwischenstufe in diesem

¹⁾ VIII. Mitteil.: A. Roedig und W. Ruch, Liebigs Ann. Chem. **730**, 57 (1969).

²⁾ A. Roedig, G. Märkl, F. Frank, R. Kohlhaupt und M. Schlosser, Chem. Ber. **100**, 2730 (1967), dort weitere Literaturangaben.

Fall eine achtgliedrige bzw. ein entsprechender Übergangszustand durchlaufen werden müßte, erschien uns eine 1.7-Umlagerung nicht grundsätzlich ausgeschlossen, da die der 1.5-Pentadien-Sauerstoffverschiebung formal verwandte 1.5-Pentadien-Wasserstoffverschiebung³⁾ auf geeignete *cis*-Heptatriene übertragbar ist. Wenn sowohl eine 1.5- als auch eine 1.7-Wasserstoffwanderung möglich ist, soll die letztere sogar energetisch begünstigt sein⁴⁾. Das Kalottenmodell von **6a** läßt erkennen, daß die sterischen Voraussetzungen zur Ausbildung eines cyclischen Übergangszustandes vom Carbonylsauerstoffatom her zum C-7 (1.7-Verschiebung) und zum C-5 (1.5-Verschiebung) gleich gut sind. Dennoch ist die Umlagerung weder in der einen noch in der anderen Richtung realisierbar.

Zur Darstellung von **6a** wurde der folgende von **1** ausgehende Syntheseweg beschrieben, der eine Verlängerung der Polyenkeite um 2 C-Atome mit *cis*-Anordnung der Halogenatome gestattet.



Der Methylester **2** ist — im Gegensatz zu der analogen Umsetzung des Trichloracroleins mit Triphenylphosphin-methoxycarbonylmethylen in absol. Benzol — bereits bei *Raumtemperatur* erhältlich, was in Anbetracht der Thermolabilität von **1** für das Gelingen der ganzen Synthese von entscheidender Bedeutung ist. Auch die Bromierung bereitete keinerlei Schwierigkeiten, wohl aber die zweifache Dehydrobromierung und Verseifung des Esters **3** zu der sehr zersetzlichen Dieninsäure **4**. Mit Kalilauge in *tert*-Butylalkohol bei 0–10° erhielten wir **4** in Form eines gelben Öles, das weder destillierbar noch kristallisierbar war⁵⁾. Das IR-Spektrum (in kapillarer Schicht) zeigt eine intensive C≡C-Valenzschwingungsbande bei 2217/cm.

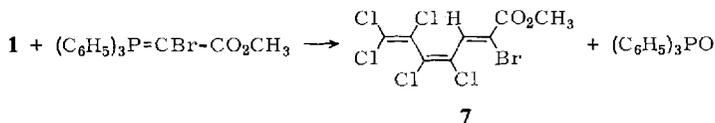
Um **4** zu erhalten, wurde weiterhin der Ester **2** zur zugehörigen Säure **11** verseift und diese zu der dem Methylester **3** entsprechenden Säure bromiert. Die Dehydrobromierung mit

³⁾ W. R. Roth und J. König, Liebigs Ann. Chem. **699**, 24 (1966), dort weitere Literaturangaben.

⁴⁾ J. L. M. A. Schlatmann, J. Pot und E. Havinga, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **83**, 1173 (1964); A. P. ter Borg und H. Kloosterziel, ebenda **82**, 741 (1963); **88**, 266 (1969).

⁵⁾ Vermutlich sind darin geringe Mengen der dem Ester **7** entsprechenden Säure enthalten, welche die Kristallisation verhindern.

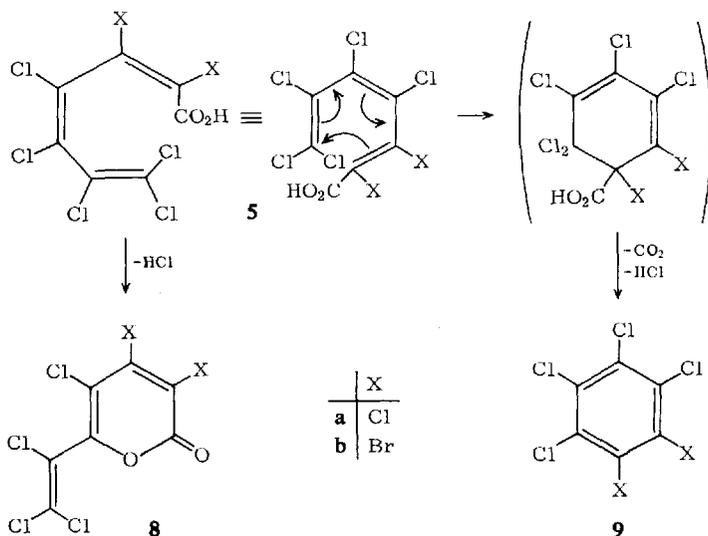
Natronlauge in tert.-Butylalkohol lieferte jedoch nur geringe Mengen von unreinem 4. Schließlich wurde versucht, 4 aus dem Ester 7 darzustellen. Dieser ist aus 1 und Triphenylphosphin-[brom-methoxycarbonyl-methylen]⁶⁾ gut zugänglich:



Die Dehydrobromierung und Verseifung von 7 erbrachte aber kein besseres Ergebnis als die von 3⁷⁾.

Der nächste Schritt der Synthese erfordert eine *cis*-Addition des Halogens an die Dreifachbindung von 4. Nach unseren Erfahrungen bei der Halogenierung der 4.5.5-Trichlor-penten-(4)-in-(2)-säure⁸⁾ war auch bei 4 mit einer bevorzugten *cis*-Addition zu rechnen. Obwohl 4 nicht ganz rein war, konnten wir daraus durch Chlorierung die gewünschte Triensäure 5a in 30proz. Ausbeute gewinnen. Wesentlich besser gelingt die Bromierung zu 5b. Die IR-Spektren von 5a und 5b (CO-Bande in KBr bei 1681/cm) sind denen der bekannten perhalogenierten Pentadiensäuren sehr ähnlich.

Daß beide Säuren die *cis,cis*-Konfiguration besitzen, geht einwandfrei aus ihrer thermischen Zersetzung hervor, wobei jeweils 1 Mol Chlorwasserstoff abgespalten und analog dem Verhalten der perhalogenierten *cis*-Pentadiensäuren^{8,9)} ein α -Pyron-



6) G. Märkl, Chem. Ber. **95**, 3003 (1962).

7) Der höhere Anteil an *cis,cis*-Ester, der bei der Olefinierung mit einem α -halogensubstituierten mesomeriestabilisierten Ylid zu erwarten ist, vgl. A. J. Speziale und K. W. Ratts, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2793 (1963), dürfte die Dehydrobromierung wenig beeinflussen.

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

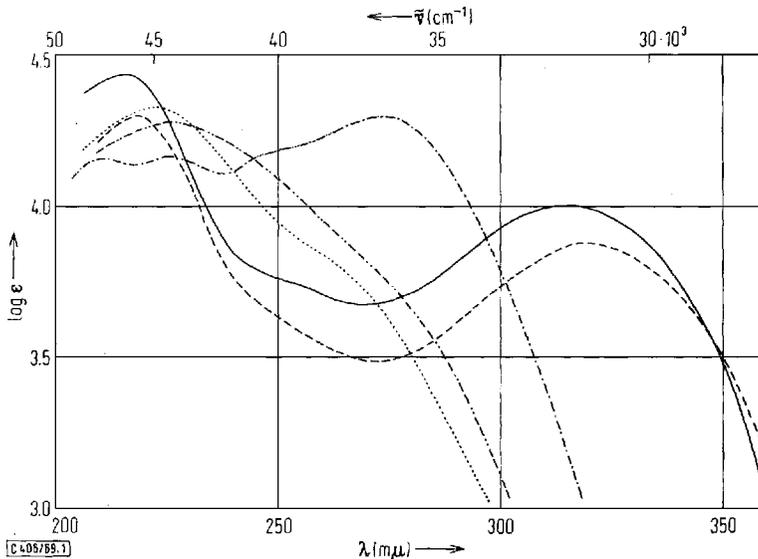
9) A. Roedig und G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. **636**, 1 (1960); A. Roedig, H. G. Kleppe und G. Märkl, Chem. Ber. **95**, 1245 (1962).

Derivat **8a** bzw. **8b** gebildet wird. Allerdings sind etwas höhere Temperaturen erforderlich (230°). Der Ringschluß erfolgt also am δ -C-Atom (C-5) von **5** und nicht am Kettenende, obwohl die Cl-Atome dort ebenfalls aktiviert und die sterischen Bedingungen gleich günstig sind. Als Nebenreaktion wird eine Aromatisierung zu **9** beobachtet, die als eine Valenzisomerisierung mit nachfolgender 1,7-Fragmentierung gedeutet werden kann.

9a wurde in Substanz isoliert. **9b** war neben **8b** nur IR-spektroskopisch nachweisbar. Das Rohprodukt der Cyclisierung von **5b** weist die typische Bande perhalogenierter Benzolderivate bei $1325/\text{cm}$ auf, die in **9a** bei $1340/\text{cm}$ liegt. Die Konstitution von **8a** und **8b** ergibt sich aus IR- und UV-spektroskopischen Vergleichen mit anderen halogensubstituierten α -Pyronen.

Die C=O-Valenzschwingungsbanden von **8a** und **8b** (in KBr) liegen bei 1739 bzw. $1748/\text{cm}$. Die UV-Absorptionsspektren (Abbild. 1) zeigen jeweils zwei Maxima (**8a**: 217 und $314 \text{ m}\mu$, **8b**: 219 und $318 \text{ m}\mu$)¹⁰.

Bei den Triensäuren wirkt sich die Halogensubstitution an der α,β -Doppelbindung sehr auffällig in den UV-Spektren aus. Die Spektren von **5a** und **5b** stimmen nahezu überein. Die uncharakteristische Endabsorption ohne jegliche Schwingungsfeinstruktur mit λ_{max} 222 bzw. $226 \text{ m}\mu$ ist typisch für ein durch die Polyhalogensubstitution sterisch in der Konjugation behindertes Polyensystem¹¹). Demgegenüber ist der Kurvenverlauf bei der Säure **11**, bei der dieser Effekt an der α,β -Doppelbindung fortfällt, mit λ_{max} $209 \text{ m}\mu$, $225 \text{ m}\mu$ und $273 \text{ m}\mu$ wesentlich differenzierter und die Gesamtaborption längerwellig.



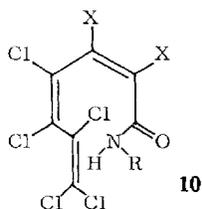
Abbild. 1. UV-Spektren von halogenierten Heptatriensäuren und α -Pyronen in $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ Heptanlösung:

5a; **5b** - · - ·; **8a** ———; **8b** - - - -; **11** - - - -

¹⁰ Zum Vergleich: 5,6-Dichlor-3,4-dibrom-pyron-(2) IR: $1739/\text{cm}$, UV: 213 und $317 \text{ m}\mu$ ⁸).

¹¹ A. Roedig, G. Voss und E. Kuchinke, Liebigs Ann. Chem. **580**, 24 (1953); A. Roedig und G. Kiepert, Chem. Ber. **88**, 733 (1955).

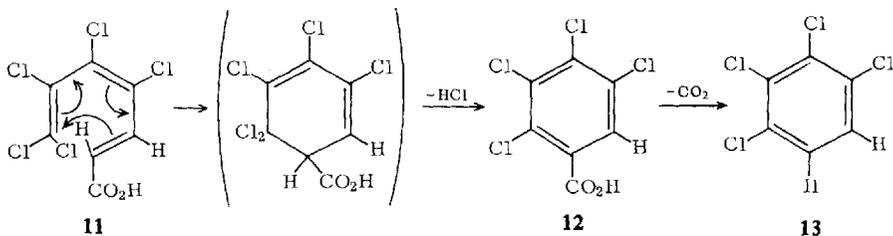
Zu unserer Überraschung ließen sich die Amide und Anilide der Triensäuren **5a** und **5b** nicht in entsprechende α -Pyridone überführen. Nach Erhitzen auf 220° waren neben Zersetzungsprodukten nur unverändertes **10a**, **10b**, **10c** und **10d** nachweisbar.



	R	X
a	H	Cl
b	H	Br
c	C ₆ H ₅	Cl
d	C ₆ H ₅	Br

Auch mit siedender methanolischer Natronlauge trat kein Ringschluß ein, wie er bei analog gebauten *cis*-Säureamiden beobachtet wird^{8,9,12}). Vielmehr wurden die Säuren **5a** und **5b** zurückerhalten. Bei der Säure **11** und dem zugehörigen Amid verbietet sich die Cyclisierung zu einem α -Pyron bzw. α -Pyridon durch die *trans*-Konfiguration der α,β -Doppelbindung von selbst.

11 ist thermisch sehr stabil. Erst bei $\sim 300^\circ$ tritt Zersetzung ein. Aus dem größtenteils verkohlten Rückstand ließen sich geringe Mengen von 1.2.3.4-Tetrachlor-benzol (**13**) isolieren. Erhitzt man **11** mit Triäthylamin im Bombenrohr auf $230-240^\circ$, so wird neben **13** die 2.3.4.5-Tetrachlor-benzoesäure (**12**) gebildet. Bei thermischer Belastung der α,β -*cis*-Heptatriensäuren **5a** und **5b** ist also die Pyronbildung vor der Aromatisierung begünstigt. Bei der α,β -*trans*-Heptatriensäure **11** kann nur die letztere zur Absenkung des Energieniveaus genutzt werden.



Zur Darstellung der *cis,cis*-Trienale **6a** und **6b** wurden die Aziridide der zugehörigen Carbonsäuren mit Lithiumalanat in Gegenwart von Triäthylamin bei -75° reduziert. Nach Reinigung über die Hydrogensulfidverbindungen erhielten wir die Aldehyde kristallisiert in hoher Ausbeute. Sie rötlich fuchsin-schwefelgelbe Säure und reduzieren Fehlingsche Lösung in der Hitze langsam. Im Gegensatz zu den flüssigen, sehr thermolabilen und extrem feuchtigkeitsempfindlichen niederen Homologen **1**¹³⁾ und 4.5.5-Trichlor-2.3-dibrom-pentadien-(2c.4)-al⁸⁾ sind sie monatelang haltbar und unter 0.01 Torr sogar unzersetzt sublimierbar.

Die IR-Spektren (in KBr) sind denen der perhalogenierten Pentadienale sehr ähnlich. Die C=O-Valenzschwingungsbande besitzt bei **6a**, **6b** und bei **1** die gleiche Frequenz (1704/cm). Die C-H-Banden unterscheiden sich kaum in ihrer Lage (**6a**: 2874/cm, **6b**:

¹²⁾ A. Roedig, G. Märkl und V. Schaal, Chem. Ber. **95**, 2844 (1962).

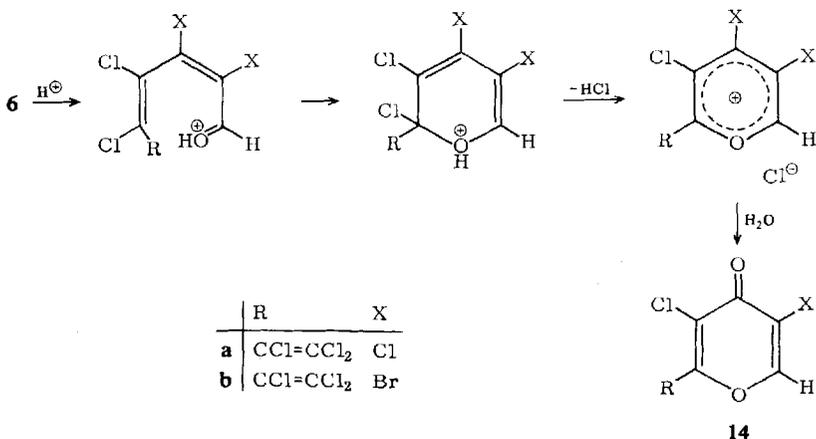
¹³⁾ A. Roedig, R. Kohlaupt und G. Märkl, Chem. Ber. **99**, 698 (1966).

2865/cm und **1**: 2857/cm). Die UV-Absorptionsspektren (Abbild. 2) mit den kurzwelligen Maxima (**6a**: 222 m μ , **6b**: 217 m μ) und den Andeutungen weiterer Maxima (**6a**: 254 m μ , **6b**: 250 und 273 m μ) lassen wiederum auf eine sterisch konjugationsgestörte Polyenkette schließen.

Um **6a** und **6b** auf ihre Umlagerungsfähigkeit im Sinne der 1.5- oder 1.7-Sauerstoffverschiebung zu prüfen, wurden sie in siedendem absol. Tetrachlorkohlenstoff, Benzin (90–110°) und Toluol längere Zeit erhitzt; sie veränderten sich jedoch nicht merklich. In Tetrachlorkohlenstoff blieb die C=O-Bande von **6a** über einen Zeitraum von 100 Stunden vollkommen konstant. Offensichtlich sind die Aldehyde auch nicht zur Pyranbildung befähigt, denn mit SnCl₄ in absol. Schwefelkohlenstoff/Äther bei 50°, also unter Bedingungen, unter denen **1** und verwandte Verbindungen in Perylumsalze übergehen¹⁴⁾, blieben sie ebenfalls unverändert.

Typisch für in δ -Stellung zweifach halogensubstituierte Pentadienale und -one ist die Möglichkeit des säurekatalysierten Ringschlusses zum α -Pyron¹⁵⁾. Bei δ -monohalogen-substituierten Verbindungen führt dieser unter Allylumlagerung zwangsläufig zu einem γ -Pyron-Derivat¹⁶⁾. Unter der Wirkung von HCl/Eisessig werden die Aldehyde **6a** und **6b** ebenfalls cyclisiert; nur sind wesentlich längere Reaktionszeiten erforderlich. Formal werden 2 Halogenatome gegen ein Sauerstoffatom ausgetauscht.

Indem aus **6b**, wie die Summenformel des Reaktionsproduktes C₇HBrCl₄O₂ anzeigt, ein Chlor- und ein Brom-Atom abgespalten wurden, ist ein anderer Ringschluß als der zu einem γ -Pyron-Derivat **14** ausgeschlossen, was die IR- und UV-Spektren von **14a** und **14b** bestätigen.



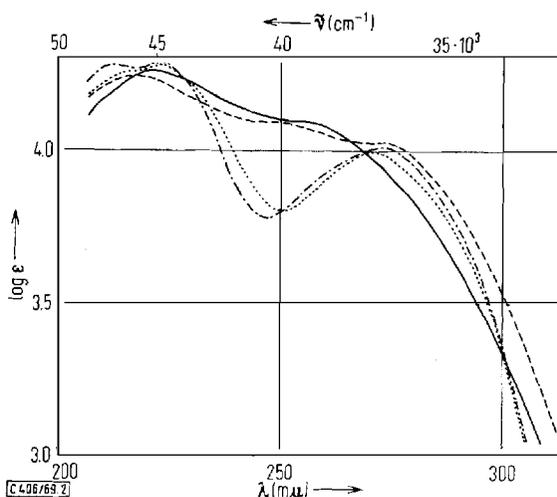
Der Übergang von einem α - zu einem γ -Pyron ist regelmäßig mit einer Verschiebung der C=O-Bande nach niedrigeren Frequenzen verbunden. Die IR-Spektren (in KBr) von **14a** und **14b** zeigen diese Banden bei 1656/cm resp. 1661/cm¹⁷⁾. Die UV-Maxima (Abbild. 2)

¹⁴⁾ A. Roedig, M. Schlosser und H. A. Renk, Angew. Chem. **78**, 448 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 418 (1966).

¹⁵⁾ M. Julia und J. Bullot, Bull. Soc. chim. France **1960**, 23; s. a. l. c. 7,13).

¹⁶⁾ G. Märkl, A. Roedig und V. Schaal, Chem. Ber. **95**, 2852 (1962).

¹⁷⁾ Zum Vergleich: CO-Banden von 2-Phenyl-pyron-(4) 1650/cm und 3.5-Dichlor-2.6-diphenyl-pyron-(4) 1653/cm.



Abbild. 2. UV-Spektren von halogenierten Heptatrienalen und γ -Pyronen in $4,5 \cdot 10^{-5} m$ Heptanlösung

6a ———; **6b**: - - - -; **14a**: - · - · -; **14b**: ······

von **14a** (273 m μ) und **14b** (271 m μ) liegen etwas kürzerwellig als das des 2-Phenyl-pyrons-(4) (277 m μ)¹⁸ bei sonst gleichem Gesamthabitus. Die Perhalogensubstitution wirkt also scheinbar eher hypsochrom als bathochrom. Dieser Effekt erklärt sich dadurch, daß die Trichlorvinylgruppe, deren Chromophorbeitrag etwa dem eines Phenylkernes entspricht¹⁹, in **14** durch das benachbarte Chloratom nicht unerheblich aus der Ebene des Pyronringes herausgedrängt wird.

Über den Ringschluß der Phenylhydrazone von **6a** und **6b** zu Pyrazolo[1.5-a]pyridinium-Salzen wird in der folgenden Mitteilung berichtet²⁰.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für Sachmittel, den Farbenfabriken Bayer AG für zahlreiche Chemikalienspenden.

Beschreibung der Versuche

4.5.6.7.7-Pentachlor-heptatrien-(2t.4c.6)-säure-methylester (2): 33,5 g (0,1 Mol) Triphenylphosphin-methoxycarbonylmethylen in 250 ccm absol. Benzol werden mit 25,5 g (0,1 Mol) trockenem Perchlorpentadien-(2c.4)-al (**1**)¹³ 3 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt und anschließend noch 1 Stde. auf 50° erwärmt. Nach dem Filtrieren wird das Benzol i. Vak. abgedampft und der Rückstand in Benzin (50–70°) aufgenommen. Man saugt vom unlöslichen Triphenylphosphinoxid ab und wäscht dieses mehrmals mit Benzin aus. Aus den vereinigten Benzinflösungen erhält man durch Destillation 22,6 g (73%) eines farblosen viskosen Öls vom Sdp._{0,01} 98–100°, n_D^{20} 1,5804.

$C_8H_5Cl_5O_2$ (310,4) Ber. C 30,95 H 1,62 Cl 57,11 Gef. C 30,94 H 1,67 Cl 57,36

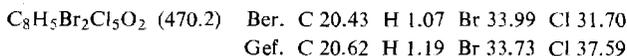
4.5.6.7.7-Pentachlor-2.3-dibrom-heptadien-(4c.6)-säure-methylester (3): 31,0 g (0,1 Mol) Methylester **2** in 100 ccm absol. CCl_4 werden portionsweise mit 16 g (0,1 Mol) Brom in

¹⁸) P. Franzosini, G. Traverso und M. Senes, Ann. Chimica **45**, 155 (1955).

¹⁹) A. Roedig und E. Klappert, Liebigs Ann. Chem. **605**, 126 (1957); A. Roedig und S. Schödel, Chem. Ber. **91**, 320 (1958); s. a. E. Fahr, H. Aman und A. Roedig, Liebigs Ann. Chem. **675**, 59 (1964).

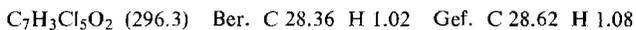
²⁰) A. Roedig, G. Märkl und H. Schaller, Chem. Ber. **103**, 1022 (1970), nachstehend.

25 ccm absol. CCl_4 versetzt. Wenn die Lösung nach etwa 3 Stdn. fast farblos ist, zieht man das Lösungsmittel i. Vak. ab und trocknet das zurückbleibende gelbliche Öl i. Hochvak., worauf es bei 0° teilweise erstarrt. Rohausb. 46.5 g (98%). Durch Lösen in Benzin ($30-50^\circ$) oder Methanol und anschließende Kühlung auf 0° erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 73° .

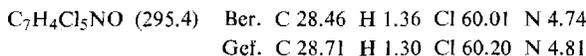


4.5.6.7.7-Pentachlor-heptadien-(4c.6)-in-(2)-säure (4): 23.5 g (50 mMol) Methylester 3 in 100 ccm tert.-Butylalkohol werden bei 0° portionsweise mit 15 g KOH in 20 ccm Wasser verrührt. Nach weiterem 3stdg. Rühren bei 0° zieht man den tert.-Butylalkohol i. Vak. weitgehend ab, gibt 25 ccm Wasser zu und äthert zur Entfernung von Neutralbestandteilen aus. Die wäbr. Phase wird mit $2n$ H_2SO_4 angesäuert und wiederum ausgeäthert. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen erhält man durch Verdampfen der Ätherlösung 14.9 g rohe Säure 4 als hellbraunes Öl.

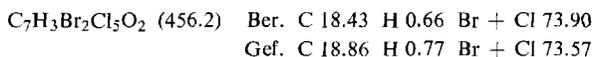
4.5.6.7.7-Pentachlor-heptatrien-(2t.4c.6)-säure (II): 5.0 g Methylester 2 in 20 ccm Methanol werden bis zur beginnenden Trübung mit halbkonz. wäbr. Natronlauge versetzt. Nach 2 Tagen bei Raumtemperatur zieht man das Methanol i. Vak. ab und säuert unter Eiskühlung mit $2n$ HCl an. Das ausfallende Öl wird durch Anreiben bei 0° zur Kristallisation gebracht. Rohausb. 4.2 g (88%). Schmp. der farblosen Nadeln $164-165^\circ$ nach Sublimation unter 0.01 Torr bei 140° (Badtemp.) und Umkristallisation aus Benzin ($90-110^\circ$).



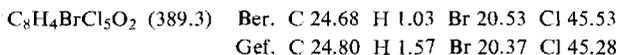
Amid der Säure II: 1.5 g Säure II werden 4 Stdn. mit 5 ccm Thionylchlorid zum Sieden erhitzt. Nach Entfernung des überschüss. Thionylchlorids i. Vak. tropft man die Flüssigkeit unter Rühren bei 0° langsam in 50 ccm konz. NH_3 ein. Das feste bräunliche Rohprodukt wird mehrmals unter Zusatz von A-Kohle aus wäbr. Methanol umkristallisiert. Schmp. der farblosen Kristalle $209-210^\circ$.



4.5.6.7.7-Pentachlor-2,3-dibrom-heptadien-(4c.6)-säure (entspr. 3): 2.0 g (6.7 mMol) Säure II in 20 ccm absol. CCl_4 werden 2 Stdn. mit 1.17 g (6.7 mMol + 10%) Brom in 10 ccm absol. CCl_4 stehengelassen. Rohausb. 3.0 g (97%). Schmp. der farblosen glänzenden Blättchen $197-198^\circ$ [aus Chloroform/Benzin ($30-50^\circ$)].



4.5.6.7.7-Pentachlor-2-brom-heptatrien-(2t.4c.6)-säure-methylester (7): Zu 12.4 g (30 mMol) Triphenylphosphin-[brom-methoxycarbonyl-methylen]⁶⁾ in 100 ccm absol. Benzol werden 7.5 g (30 mMol) **1**¹³⁾ in 30 ccm absol. Benzol bei 0° unter Rühren zugegeben. Man rührt 6 Stdn. bei Raumtemperatur und 1 Stde. bei 50° . Die Lösung wird durch Filtration geklärt, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand in Benzin ($50-70^\circ$) aufgenommen, wobei man von unlöslichem Triphenylphosphinoxid abfiltriert und mehrmals mit Benzin nachwäscht. Aus den vereinigten Benzinlösungen erhält man durch Destillation 10.3 g (88%) eines gelben, zähflüssigen Öles vom Sdp._(0,01) 98° , n_D^{20} 1.5889.



Perchlorheptatrien-(2c.4c.6)-säure (5a): 23.7 g gut getrocknete rohe Säure 4 in 125 ccm absol. CCl_4 werden in ca. 20 cm Abstand mit einer 500-Watt-Lampe belichtet. Man leitet 5 Stdn. einen trockenen Chlorstrom von 60 Blasen pro Minute hindurch, reduziert dann die

Blasenzahl auf die Hälfte und chloriert weitere 20 Stdn., bis die bräunliche Farbe der Reaktionslösung verschwunden ist. Nach Entfernung des überschüss. Chlors mittels N_2 und Verdampfen des Lösungsmittels wird das verbleibende gelbgrüne Öl durch Zugabe von 30 ccm Benzin (50–70°) bei 0° zur Kristallisation gebracht. Rohausb. 8.9 g (30%). Schmp. der farblosen Kristalle 190–190.5°, aus Äther unter Zusatz von Benzin (90–110°).

$C_7HCl_7O_2$ (365.2) Ber. C 23.01 H 0.28 Cl 67.95 Gef. C 22.93 H 0.50 Cl 66.72

Chlorid der Säure 5a: 7.3 g Säure **5a** werden mit 30 ccm *Thionylchlorid* 10 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die Destillation ergibt 6.1 g (79%) einer hellgelben Flüssigkeit vom Sdp._{0.04} 91–93°, n_D^{20} 1.5797.

Perchlorheptatrien-(2c.4c.6)-säure-amid (10a): 0.77 g *Chlorid der Säure 5a* in 50 ccm Äther werden 15 Min. mit 30 ccm konz. wäßr. NH_3 geschüttelt. Nach dem Auswaschen mit 2*n* HCl und Wasser wird etwas CCl_4 zugegeben und die Lösung über Na_2SO_4 getrocknet. Beim Eindampfen erhält man 0.68 g (93%) farblose Kristalle. Nach Sublimation unter 0.02 Torr bei 150° (Badtemperatur) und Umkristallisation aus Benzin (90–110°) schmelzen die farblosen, glänzenden Blättchen bei 158–159°.

$C_7H_2Cl_7NO$ (364.3) Ber. C 23.08 H 0.28 Cl 68.31 N 3.85
Gef. C 23.12 H 0.81 Cl 67.35 N 3.90

Perchlorheptatrien-(2c.4c.6)-säure-anilid (10c): 0.77 g *Chlorid der Säure 5a* in 20 ccm absol. CCl_4 werden mit 2 g frisch dest. *Anilin* in 10 ccm absol. CCl_4 20 Min. lang gerührt. Man filtriert ab, wäscht mit 2*n* HCl und Wasser und trocknet die Lösung. Durch Eindampfen werden 0.84 g (95%) farblose Kristalle isoliert. Sublimation unter 0.02 Torr bei 130° (Badtemperatur) und Umkristallisation aus Benzin (90–110°) liefert farblose, watteartige Nadeln vom Schmp. 136–137°.

$C_{13}H_6Cl_7NO$ (440.4) Ber. Cl 56.36 N 3.18 Gef. Cl 55.35 N 3.18

4.5.6.7.7-Pentachlor-2.3-dibrom-heptatrien-(2c.4c.6)-säure (**5b**): In 13.1 g rohe Säure **4** in 50 ccm absol. CCl_4 werden unter Rühren und Belichtung mit einer 100-Watt-Lampe bei Raumtemperatur 7.2 g *Brom* in 10 ccm absol. CCl_4 allmählich eingetropf. Nach 2 Stdn. erwärmt man 30 Min. auf 50°, wobei die Bromfarbe fast vollständig verschwindet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird das zurückbleibende braune Öl mit 50 ccm Benzin (50–70°) versetzt, worauf sich nach Anreiben bei 0° 10.9 g (53%) kristallines Produkt isolieren lassen. Sublimation unter 0.01 Torr bei 150° (Badtemperatur) und mehrmalige Umkristallisation aus Chloroform/Benzin (30–50°) ergibt hellgrüne, glänzende Blättchen vom Schmp. 204°.

$C_7HBr_2Cl_5O_2$ (454.2) Ber. C 18.51 H 0.22 Br 35.19 Cl 39.03
Gef. C 18.63 H 0.08 Br 35.18 Cl 39.18

Chlorid der Säure 5b: 11.4 g Säure **5b** werden mit 50 ccm *Thionylchlorid* 5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Durch Destillation erhält man 10.9 g (92%) einer gelben, leicht beweglichen Flüssigkeit vom Sdp._{0.07} 114–116°, n_D^{20} 1.6101.

4.5.6.7.7-Pentachlor-2.3-dibrom-heptatrien-(2c.4c.6)-säure-amid (**10b**): 0.73 g *Chlorid der Säure 5b* in 75 ccm Äther werden mit 3 ccm konz. wäßr. NH_3 15 Min. geschüttelt. Nach dem Waschen mit 2*n* HCl und dest. Wasser wird etwas CCl_4 zugegeben und getrocknet. Beim Eindampfen erhält man 0.65 g (96%) kristallines Produkt. Nach Sublimation unter 0.02 Torr bei 150° (Badtemperatur) und Umkristallisation aus Benzol/Benzin (30–50°) liegt der Schmp. der farblosen Blättchen bei 156–157°.

$C_7H_2Br_2Cl_5NO$ (453.2) Ber. Br 35.28 Cl 39.12 N 3.09 Gef. Br 34.72 Cl 38.69 N 3.06

4.5.6.7.7-Pentachlor-2.3-dibrom-heptatrien-(2c.4c.6)-säure-anilid (**10d**): 0.73 g Chlorid der Säure **5b** in 10 ccm absol. CCl_4 werden mit 2 g frisch dest. Anilin in 10 ccm CCl_4 10 Min. geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren wird mit 2*n* HCl und Wasser gewaschen und die Lösung getrocknet. Beim Eindampfen bleiben 0.75 g (95%) kristallines Produkt zurück. Sublimation unter 0.02 Torr bei 150° (Badtemperatur) und Umkristallisation aus Benzin (90–110°) liefert watteartig verfilzte, seidig glänzende Nadeln vom Schmp. 156–157°.

$\text{C}_{13}\text{H}_0\text{Br}_2\text{Cl}_5\text{NO}$ (529.3) Ber. C 29.50 H 1.14 N 2.65 Gef. C 29.78 H 1.11 N 2.64

Perchlor-6-vinyl-pyron-(2) (**8a**) und Perchlorbenzol (**9a**): 1.0 g Säure **5a** wird 30 Min. auf 230° erhitzt, wobei sich HCl entwickelt. Die schwarze Reaktionsmasse wird in Äther aufgenommen und mit NaHCO_3 -Lösung extrahiert, wodurch 0.3 g Säure **5a** zurückgewonnen werden. Die getrocknete Ätherlösung hinterläßt beim Eindampfen 0.55 g kristalline Produkte, die man in wenig Benzol löst und säulenchromatographisch an Al_2O_3 (Woelm) trennt. Man eluiert zunächst mit Benzin (50–70°) 0.2 g **9a** vom Schmp. und Misch-Schmp. 216–220° und darauf mit Benzol 0.3 g (47%) **8a**. Sublimation unter 0.05 Torr bei 60° (Badtemperatur) und Umkristallisation aus Benzin (30–50°) ergibt farblose Schuppen vom Schmp. 65°.

$\text{C}_7\text{Cl}_6\text{O}_2$ (328.8) Ber. C 25.57 H 0.00 Cl 64.70 Gef. C 24.83 H 0.00 Cl 63.90

5-Chlor-3.4-dibrom-6-trichlorvinyl-pyron-(2) (**8b**): 2.0 g Säure **5b** werden 30 Min. auf 230° erhitzt. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen und mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt. Aus dieser Lösung lassen sich 0.5 g Säure **5b** zurückgewinnen. Aus der Ätherlösung isoliert man nach dem Trocknen und Eindampfen 0.8 g farblose Kristalle (57%). Nach Sublimation unter 0.01 Torr bei 100° (Badtemperatur) und Umkristallisation aus Benzin (50–70°) Schmp. 112–113°.

$\text{C}_7\text{Br}_2\text{Cl}_4\text{O}_2$ (417.7) Ber. C 20.12 Br 38.27 Cl 35.95 Gef. C 20.76 Br 38.06 Cl 33.83

Thermische Zersetzung der Säure **11**: 0.9 g Säure **11** werden mit 1 Tropfen Triäthylamin im Bombenrohr 3 Stdn. auf 230–240° erhitzt. Man behandelt das teilweise verkohlte Produkt mit Äther, filtriert ab, extrahiert die Ätherlösung mit NaHCO_3 -Lösung. Durch Ansäuern der wäßr. Lösung mit 2*n* HCl erhält man 0.2 g (26%) 2.3.4.5-Tetrachlor-benzoesäure (**12**) vom Schmp. und Misch-Schmp. 194–195° (aus wäßr. Aceton).

Aus der ätherischen Lösung lassen sich 20 mg 1.2.3.4-Tetrachlor-benzol (**13**) isolieren. Schmp. und Misch-Schmp. 45°.

Perchlorheptatrien-(2c.4c.6)-al (**6a**): 7.7 g (20 mMol) Chlorid der Säure **5a** in 50 ccm absol. Äther werden bei –25° innerhalb von 30 Min. in eine Lösung von 0.86 g (20 mMol) Äthylennimin und 2.05 g (20 mMol) Triäthylamin in 50 ccm absol. Äther eingerührt. Man rührt noch 30 Min., kühlt auf –75° ab und tropft innerhalb von 30 Min. 0.6 g (15 mMol) LiAlH_4 in 120 ccm absol. Äther zu. Man rührt noch 1 Stde. bei dieser Temperatur und fügt alsdann bei –30° 100 ccm 2*n* H_2SO_4 vorsichtig zu. Die Ätherlösung wird mit Wasser gewaschen und mit 150 ccm techn. NaHSO_3 -Lösung geschüttelt. Die Hydrogensulfitverbindung wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und in 50 ccm Wasser aufgeschlämmt. Man unterschichtet mit CCl_4 , gibt einige Eisstückchen hinzu und versetzt mit kalt gesättigter Na_2CO_3 -Lösung bis zur alkalischen Reaktion. Die wäßr. Phase wird noch zweimal mit CCl_4 extrahiert. Die vereinigten CCl_4 -Lösungen werden über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Rohausb. 5.5 g (79%). Sublimation unter 0.02 Torr bei 75° (Badtemperatur) und Umkristallisation aus Benzin (50–70°) ergibt farblose Kristalle vom Schmp. 81°.

$\text{C}_7\text{HCl}_7\text{O}$ (349.3) Ber. C 24.07 H 0.29 Cl 71.06 Gef. C 23.83 H 0.15 Cl 69.84

4.5.6.7.7-Pentachlor-2.3-dibrom-heptatrien-(2c.4c.6)-al (**6b**): 9.45 g (20 mMol) Chlorid der Säure **5b** in 40 ccm absol. Äther werden innerhalb von 30 Min. bei –25° in eine Lösung

von 0.86 g (20 mMol) *Äthylenimin* und 2.05 g (20 mMol) *Triäthylamin* in 50 ccm absol. Äther eingetropt. Man rührt noch 30 Min. bei -25° weiter, kühlt auf -75° ab und tropft innerhalb von 30 Min. 0.6 g (15 mMol) $LiAlH_4$ in 50 ccm absol. Äther zu. Aufarbeitung über die *Hydrogensulfidverbindung* wie bei **6a**, Sublimation unter 0.01 Torr bei $60-65^{\circ}$ (Badtemperatur) und Umkristallisation aus Benzin ($30-50^{\circ}$) liefert 3.25 g hellgrüne Nadeln vom Schmp. 74.5° .

$C_7HBr_2Cl_5O$ (438.2) Ber. C 19.18 H 0.23 Br 36.47 Cl 40.46
Gef. C 19.09 H 0.47 Br 37.58 Cl 41.24

Oxim von 6a: 0.35 g **6a** in 5 ccm Äthanol werden mit einer Lösung von 80 mg *Hydroxylamin-hydrochlorid* und 100 mg Natriumacetat in 3 ccm Wasser 20 Min. gerührt. Das durch Wasserzugabe bei 0° abgeschiedene Öl erstarrt nach dem Trocknen kristallinisch. Rohausb. 0.34 g (94%), farblose Nadeln vom Schmp. $117-118^{\circ}$ (aus wäbr. Äthanol).

$C_7H_2Cl_7NO$ (364.3) Ber. C 23.08 H 0.55 Cl 68.13 N 3.85
Gef. C 22.96 H 0.74 Cl 68.06 N 3.87

3.5-Dichlor-2-trichlorvinyl-pyron-(4) (**14a**): 0.35 g (1 mMol) **6a** werden in einer Mischung aus 20 ccm *Eisessig*, 10 Tropfen Wasser und 5 Tropfen konz. *Salzsäure* 24 Stdn. auf 120° erhitzt. Anschließend wird der Eisessig i. Vak. abgedampft, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 hinterläßt die Chloroformlösung beim Abdampfen 274 mg (93%) kristallines Produkt. Nach Sublimation unter 0.02 Torr bei 120° (Badtemperatur) und Umkristallisation aus Benzin ($90-110^{\circ}$) farblose Kristalle, Schmp. $131-132^{\circ}$.

$C_7HCl_5O_2$ (294.3) Ber. C 28.56 H 0.34 Cl 60.23 Gef. C 28.55 H 0.10 Cl 60.24

3-Chlor-5-brom-2-trichlorvinyl-pyron-(4) (**14b**): 0.22 g (0.5 mMol) **6b** werden in einer Mischung aus 20 ccm *Eisessig*, 10 Tropfen Wasser und 3 Tropfen konz. *Salzsäure* 24 Stdn. auf 120° erhitzt. Aufarbeitung und Reinigung wie bei **14a** liefert 0.14 g (82%) farblose, glänzende Schuppen vom Schmp. $131-132^{\circ}$ (aus Benzin $90-110^{\circ}$).

$C_7HBrCl_4O_2$ (338.8) Ber. C 24.81 H 0.30 Br 23.58 Cl 41.87
Gef. C 25.05 H 0.40 Br 23.43 Cl 41.77

[406/69]