

Alfred Roedig, Gerhard Bonse, Rudolf Helm und Reinhold Kohlhaupt

Konstitution und Reaktivität der dimeren Perchlorbutenine

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 21. Juli 1971)

Die Dehydrochlorierung der Pentachlorbutadiene **1** und **3** liefert Perchlorbutenin (**2**), das je nach der angewandten Temperatur vorzugsweise zum α - ($80-100^\circ$) bzw. β - C_8Cl_8 (120 bis 180°) dimerisiert. Für β - C_8Cl_8 wird durch Hydrolyse zu **8** und Oxydation zu **9** die Struktur des Perchlorbenzocyclobutens **7** bewiesen. α - C_8Cl_8 besitzt auf Grund des ^{13}C -NMR-Spektrums die Struktur **11** eines Bicyclo[4.2.0]octatriens-(1.5.7). Chemisch ist jedoch die aus dem NQR-Spektrum abgeleitete Alternativformel **12** nicht sicher auszuschließen. In Ameisensäure oder unter dem Einfluß von Ag^{\oplus} -Ionen in Methanol bzw. Chloroform lagert sich α - C_8Cl_8 in das Cyclooctatetraenderivat **32** (γ - C_8Cl_8) um. Durch Ozonisierung des α -Isomeren werden die Dihydrophthalsäurederivate **13**, **19** und **21** erhalten, die durch Dechlorierung oder Allylumlagerung und 1.7-Fragmentierung glatt in die zugehörigen Phthalsäure- bzw. Benzoesäurederivate übergehen. Nucleophile Agenzien greifen α - C_8Cl_8 sehr leicht aromatenbildend an, wobei die entsprechenden Derivate von **7** entstehen. An **7** verlaufen die nucleophilen Substitutionen bedeutend schwerer.

Structure and Reactivity of the Dimers of Perchlorobutyne

Dehydrochlorination of the pentachlorobutadienes **1** and **3** yields perchlorobutyne (**2**). Dimerization of **2** at different temperatures leads to the formation of α - ($80-100^\circ$) or β - C_8Cl_8 ($120-180^\circ$). β - C_8Cl_8 is identified as perchlorobenzocyclobutene **7** by hydrolysis to **8** and oxidation to **9**. On the basis of its ^{13}C -n.m.r. spectrum α - C_8Cl_8 has the bicyclo[4.2.0]octa-1.5.7-triene structure **11**; the alternative formula **12** concluded from the n.q.r. spectrum, cannot be excluded certainly by chemical experiments. In formic acid or under the influence of Ag^{\oplus} -ions in methanol or chloroform α - C_8Cl_8 is transformed into the cyclooctatetraene derivative **32** (γ - C_8Cl_8). On ozonolysis the α -isomer yields derivatives of dihydrophthalic acid **13**, **19** and **21**. These compounds are converted into the corresponding derivatives of phthalic and benzoic acids by dechlorination or allylic rearrangement and 1.7-fragmentation. α - C_8Cl_8 is very easily attacked by nucleophilic agents, thus forming aromatic products derived from **7**. Nucleophilic substitution of **7** is not as vigorous as with α - C_8Cl_8 .

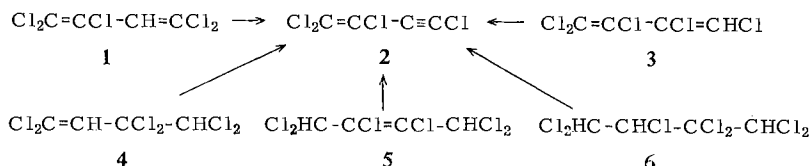
Vor einigen Jahren haben wir über vorläufige Ergebnisse zur thermischen Dimerisierung des Perchlorbutenins (**2**) berichtet¹⁾. **2** wurde erstmals durch 1.5-Fragmentierung von *cis*-Perchlorpentadienol erhalten²⁾. In gleicher Weise entsteht es auch bei der Alkalibehandlung von perchlorierten *cis*-Butadienylketonen³⁾. Zur präparativen Ge-

¹⁾ A. Roedig und R. Kohlhaupt, Tetrahedron Letters [London] 1964, 1107.

²⁾ A. Roedig, R. Kohlhaupt und G. Märkl, Chem. Ber. 99, 698 (1966); Dissertation R. Kohlhaupt, Univ. Würzburg 1964.

³⁾ A. Roedig, H. G. Kleppe, G. Märkl und M. Schlosser, Chem. Ber. 102, 1610 (1969).

winnung in größerem Maßstab eignet sich am besten die Dehydrochlorierung von 2*H*-Pentachlorbutadien-(1.3) (**1**) mit festem Ätzkali, wobei das Gemisch unter Stickstoff und 180 Torr langsam auf 100–110° erhitzt wird und **2** in 55–65proz. Ausbeute überdestilliert. **2** ist nicht ausgesprochen explosionsgefährlich. Bei Luftzutritt während der Destillation kann es sich jedoch von selbst entzünden. Beim Erhitzen auf dem Kupferblech brennt es unter starker Rußentwicklung rasant ab.



Als Ausgangsmaterial für **2** verwenden wir ein durch radikalische Dimerisierung von Trichloräthylen über das Hexachlorbuten **4**⁴⁾ als isolierbares Zwischenprodukt dargestelltes Pentachlorbutadien, das nach einer früheren Analyse aus 95% **1** und 5% **3** besteht⁵⁾. Im NMR-Spektrum (in CCl₄, TMS interner Standard) tritt aber nur ein Signal bei δ 6.54 auf⁶⁾. Die reinen Verbindungen **1** und **3**, die im Prinzip genau so dehydrohalogeniert werden können, sind sehr schwer zugänglich⁷⁾. Weitere Darstellungsmöglichkeiten für **2** ergeben sich auch direkt aus den höher chlorierten Verbindungen **4**⁴⁾, **5**⁸⁾ und **6**⁷⁾. Überraschenderweise lieferte **5** bei der Behandlung mit Natriumamid in flüssigen Ammoniak-Propangemischen bei –50° nicht das erwartete Perchlorbutatrien⁹⁾, sondern **2** in sehr guter Ausbeute. Dies ist nur erklärbar, wenn der erste Reaktionsschritt in einer zu **3** führenden 1.4-Dehydrochlorierung von **5** besteht.

Die Dimerisation des Perchlorbutenins (**2**) führt zu einem thermolabilen und einem weitgehend thermostabilen Dimeren (α- bzw. β-C₈Cl₈). Bei Raumtemperatur ist **2** nicht über einen längeren Zeitraum haltbar. Wie aus dem Differentialthermodiagramm (Abbild. 1) hervorgeht¹⁰⁾, findet eine langsame exotherme Dimerisierung bereits ab 0° statt. Die endotherme Spitze bei –12° entspricht dem Schmelzpunkt von **2**. Bei 80–90° fällt die Kurve einer raschen Dimerisierung entsprechend bis zum Umkehrpunkt ~140° steil ab.

Das relativ bandenarme IR-Spektrum von **2** zeigt eine intensive C≡C-Bande bei 2212/cm und eine mittelstarke C=C-Frequenz bei 1556/cm. Erhitzt man **2** bei 25 Torr auf 82°, so tritt bereits nach einer Stde. die für α-C₈Cl₈ charakteristische Bande bei 1486/cm sehr stark auf. Nach 4 Stdn. hat sich deren Intensität auf Kosten der neu hinzukommenden für β-C₈Cl₈ typischen Bande bei 1378/cm etwas vermindert. Nach 6 Stdn. ist die Absorption bei 1486/cm nur noch ganz schwach, die bei 1378/cm aber sehr stark ausgeprägt, obwohl immer noch

4) Ch. E. Frank und A. U. Blackham, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3283 (1950).

5) A. Roedig und R. Kloss, Chem. Ber. **90**, 2902 (1957).

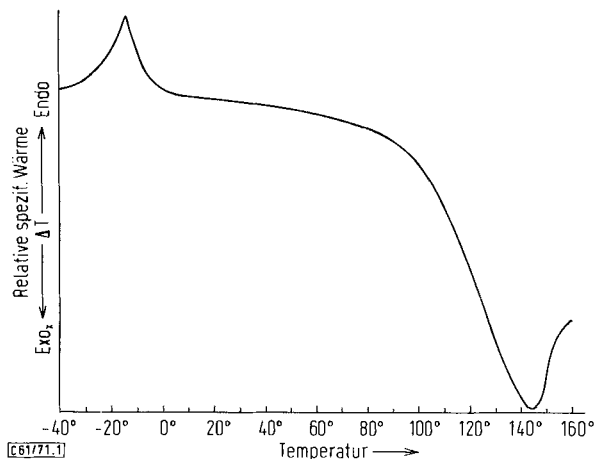
6) Derselbe Wert (δ 6.54) wurde auch an reinem **1** gefunden, während M. Carrega, Bull. Soc. chim. France **1968**, 4163, dafür δ 6.43/TMS angibt.

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

8) M. Schostakowski und L. Shmonina, Nachr. Akad. Wiss. USSR, Abt. chem. Wiss. **1958**, 109, C. A. **52**, 11731 c (1958).

9) B. Heinrich und A. Roedig, Angew. Chem. **80**, 367 (1968), Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 375 (1968).

10) Die Differentialthermoanalyse wurde in den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, durchgeführt, wofür wir Herrn Prof. Dr. H. Holschmidt unseren besten Dank aussprechen.



Abbild. 1. Differentialthermoanalyse des Perchlortributylens (**2**) unter N_2 und 760 Torr, Temperaturgeschwindigkeit $20^\circ/\text{Min.}$; ΔT $0.8^\circ/\text{cm}$

reichlich unverändertes **2** ($2212/\text{cm}$ mittelstark) vorhanden ist. Besonders gegen Ende des Erhitzens treten eine Reihe von schwachen Banden im $C=C$ -Bereich ($1540\text{--}1620/\text{cm}$) und stärkere Banden unterhalb von $1000/\text{cm}$ auf, die weder im IR-Spektrum von **2** noch in dem von reinem α - und β - C_8Cl_8 enthalten sind und somit auf eine noch unbekannte Zwischenstufe oder ein weiteres Reaktionsprodukt hinweisen¹¹⁾.

Um α - C_8Cl_8 in möglichst hoher Ausbeute zu erhalten und die $\alpha \rightarrow \beta$ -Umlagerung auf ein Mindestmaß zu beschränken, ist die Einhaltung genauer Reaktionszeiten und einer optimalen Temperatur von $\sim 85^\circ$ unbedingt erforderlich. Unterhalb dieser Temperatur verläuft die Dimerisierung von **2** zu langsam. Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil an dem β -Isomeren rasch zu. Bei $120\text{--}180^\circ$ wird ausschließlich dieses gebildet.

Das IR-Spektrum von β - C_8Cl_8 (in KBr) zeigt in Übereinstimmung mit dem des Hexachlorbenzols keine Bande oberhalb von $1400/\text{cm}$. Die schon erwähnte starke Bande bei $1378/\text{cm}$ findet sich beim Hexachlorbenzol fast ebendort wieder ($1370/\text{cm}$). In CCl_4 -Lösungen sehr hoher Konzentration ($100\text{ mg}/\text{ccm}$) beobachtet man zusätzliche schwache Banden höherer Frequenz sowohl bei β - C_8Cl_8 ($1453/\text{cm}$ und $1684/\text{cm}$) als auch beim Hexachlorbenzol ($1721/\text{cm}$ und $1927/\text{cm}$)¹²⁾. Dieser Vergleich spricht für ein weitgehend perchlorsubstituiertes aromatisches System.

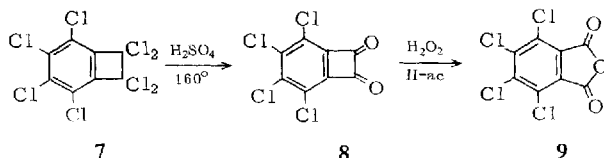
Chemisch ist β - C_8Cl_8 sehr stabil. In konzentrierter Schwefelsäure wandelt es sich bei 160° allmählich in eine gelbgrüne Verbindung $C_8Cl_4O_2$ um, deren IR-Spektrum (in KBr) eine stark aufgespaltene, verhältnismäßig kurzwellige CO-Bande ($1783/\text{cm}$ und $1815/\text{cm}$) besitzt und damit auf ein Vierringdiketon hinweist¹³⁾.

¹¹⁾ Die IR-Spektren von **2** und sämtlicher in dieser Arbeit beschriebenen C_8Cl_8 -Isomeren werden in der von der Arbeitsgruppe für Dokumentation der Molekülspektroskopie (Berlin) herausgegebenen DMS-Kartei veröffentlicht.

¹²⁾ C. W. Joung, R. B. Du Vall und N. Wright, *Analytic. Chem.* **23**, 709 (1951).

¹³⁾ R. O. Uhler, H. Shechter und G. V. Tiers, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3398 (1962); E. J. Smuteney und I. D. Roberts, ebenda **77**, 3420 (1955).

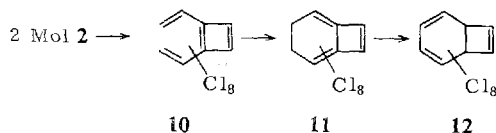
Beim Benzocyclobutadienchinon liegen die CO-Frequenzen an genau gleicher Stelle (1783 und 1815/cm). Mit Perhydrol in Eisessig läßt sich dieses Diketon zu Phthalsäureanhydrid oxydieren¹⁴). Völlig dementsprechend erhielten wir aus unserem Diketon Tetrachlorphthalsäureanhydrid (**9**), womit das Diketon Struktur **8** und β -C₈Cl₈ Struktur **7** besitzt.



Das UV-Spektrum von **7** (Abbild. 2) ist dem des Benzocyclobutens¹⁴) ähnlich. Die Gesamtabsorption ist um 25--30 nm bathochrom verschoben, so daß bei **7** bereits im kurzwelligen Bereich ein Maximum auftritt (227 nm). Die typischen Maxima des Benzocyclobutens (271.5 und 265.5 nm) finden sich bei 303 bzw. 290 nm wieder.

Wesentlich schwieriger ist die Konstitutionszuordnung von α -C₈Cl₈. Die früher dafür auf Grund des Raman-Spektrums in Betracht gezogene Struktur eines 2,3-Dimethylen-bicyclo[2.2.0]hexens-(1(4))^{1, 15}) setzt einen Reaktionsweg voraus, bei dem Perchlorbutatrien und Perchlor-[4]radialen als verhältnismäßig instabile Vorstufen von α -C₈Cl₈ auftreten müßten. Die inzwischen bekannt gewordenen Eigenschaften der beiden Verbindungen widerlegen diese Hypothese. Perchlorbutatrien ist thermisch stabiler als **2** und Perchlor-[4]radialen lagert sich nicht in α -C₈Cl₈ um⁹).

Einen sicheren Anhaltspunkt für die Konstitution erbrachte die Ozonisierung von α -C₈Cl₈. Die dabei entstehenden Produkte lassen sich leicht zu Benzolderivaten dechlorieren. In α -C₈Cl₈ sollte also ein perchlorsubstituiertes Dihydrobenzolsystem enthalten sein. Der folgende zunächst hypothetische Bildungsmechanismus¹⁶) einer Cycloaddition an der Dreifachbindung von **2** mit nachfolgender rascher Valenzisomerisierung eines intermediär auftretenden 1,2-Divinyl-cyclobutadiens **10** erfüllt diese Forderung.



Daß sich an die Valenzisomerisierung **10** \rightarrow **11** noch eine doppelte Allylumlagerung anschließt und α -C₈Cl₈ die Konstitution eines valenzisomeren Cyclooctatetraens **12** besitzt, wurde aus dem NQR-Spektrum¹⁷) gefolgert. Neuere Untersuchungen zur Struktur von α -C₈Cl₈ mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektroskopie sprechen recht überzeugend für **11**¹⁸), womit sich auch das UV-Spektrum (Abbild. 2) besser in Einklang bringen läßt.

¹⁴) M. P. Cava und D. R. Napier, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3606 (1957); **80**, 2255 (1958).

¹⁵) E. Ziegler und J. Brandmüller, Z. analyt. Chem. **210**, 193 (1965).

¹⁶) S. a. A. Roedig, Angew. Chem. **81**, 157 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 150 (1969).

¹⁷) A. Roedig, R. Helm, R. West und M. Smith, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 2137.

¹⁸) D. Scheutzw, G. Bonse und A. Roedig, unveröffentlicht.

Nach Mackenzie¹⁹⁾ zeigen Verbindungen mit einem 1.2.3.4-Tetrachlor-cyclohexadien-(1.3)-Chromophor ein ungewöhnliches UV-Spektrum. Die Gesamtabsorption ist gegenüber der des Cyclohexadiens-(1.3) um ~ 45 nm bathochrom verschoben. Im Bereich von 260–320 nm tritt regelmäßig eine Bandengruppe mit bis zu fünf verschiedenen Teilmaxima auf, deren Aufspaltung dem von den Cl-Atomen ausgehenden Konjugationseffekt zugeschrieben wird.

Das UV-Spektrum von α -C₈Cl₈ zeigt mit λ_{\max} 250 nm ($\lg \epsilon$ 4.50) und λ_{\max} 300 nm ($\lg \epsilon$ 3.82) zwar die erwartete bathochrome Verschiebung²⁰⁾ aber keinerlei Feinstruktur. Andererseits ist eine gewisse Übereinstimmung seines UV-Spektrums sowohl im Gesamthabitus als auch in der Lage der Maxima mit dem des Perchlor-1.2-dimethylen-cyclobutens²¹⁾ unverkennbar. Dies spricht zweifellos mehr für **11** als für **12**.

Bei der Diskussion der chemischen Befunde, die keine eindeutige Entscheidung zwischen **11** und **12** zulassen, wird im folgenden von **11** ausgegangen, da uns die ¹³C-NMR-Spektroskopie für unser Problem leistungsfähiger erscheint als das NQR-Verfahren.

Die Ozonisierung eines an der Doppelbindung zweifach chlosubstituierten Cyclobutenderivates sollte unter Chlorabspaltung aus dem Sekundärozonid zu einem cyclischen Anhydrid führen. Fujino und Mitarbb.²²⁾ erhielten bei der Ozonbehandlung von Perchlor-1.2-dimethylen-cyclobuten Perchlorfulgensäure und deren Anhydrid.

Wir konnten bei der Ozonisierung von α -C₈Cl₈ in Essigester bei -40° elementares Chlor nachweisen und in guter Ausbeute das Anhydrid **13** isolieren. Daß es sich um das Perchlorderivat eines Dihydrophthalsäureanhydrids handelt, beweist die leichte Aromatisierung zu **9**, die in siedendem Äther oder mit Aluminium-Spänen in Äther bei Raumtemperatur rasch abläuft. Die Struktur **13** folgt aus dem UV-Spektrum (Abbild. 2).

Dieses stimmt in der Lage der Maxima 233 nm ($\lg \epsilon$ 3.98) und 330 nm ($\lg \epsilon$ 3.61) sehr gut mit dem des Perchlorfulgensäureanhydrids (λ_{\max} 227 nm, $\lg \epsilon$ 4.12, und 300–303 nm, $\lg \epsilon$ 4.09)²²⁾ überein und zeigt *keine* Feinstruktur im langwelligen Bereich. Die bathochrome Verschiebung bei **13** dürfte auf die durch den Einbau in einen Sechsring fixierte Planarität des Chromophorsystems zurückzuführen sein.

Sobald das Anhydrid mit Wasser oder Natriumhydrogencarbonatlösung in Berührung kommt, zersetzt es sich zu Tetrachlorsalicylsäure (**15**) und Pentachlorbenzoesäure (**18**). Während sich die Bildung von **15** zwanglos aus **13** durch eine S_N2'-Reaktion mit dem Wasser bzw. OH[⊖]-Ion und anschließende 1.7-Fragmentierung des Dianions **14** erklären läßt, setzt die von **18** das Auftreten der fragmentierungsfähigen Zwischenstufe **17** und damit eine unter den Reaktionsbedingungen nicht ohne weiteres verständliche Allylumlagerung **13** → **16** (bzw. des zu **13** gehörigen Dianions) voraus.

Die Trennung der Säuren **15** und **18** gelingt dünnschichtchromatographisch auf Kieselgel mit Äther/Methylenchlorid (1:1) oder auf Grund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in Benzol. **15** gibt mit Eisen(III)-chloridlösung eine Rotfärbung und löst sich in Alkalien mit violetter Farbe. Die Säure ist erst vor wenigen Jahren bekanntgeworden²³⁾. Beim Erhitzen in

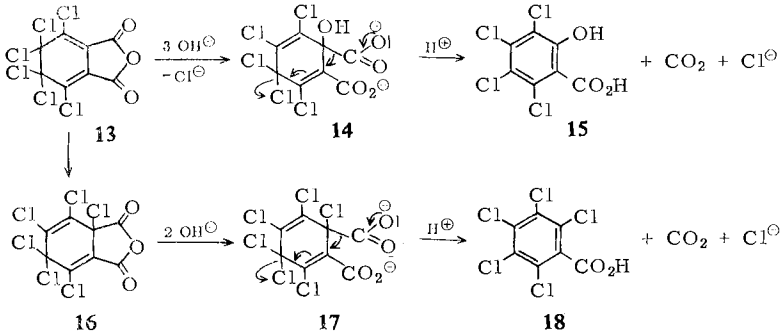
¹⁹⁾ K. Mackenzie, J. chem. Soc. [London] **1960**, 473; **1965**, 4646. Wir sind dem Autor dankbar, daß er uns auf diese Arbeiten aufmerksam gemacht hat.

²⁰⁾ Cyclohexadien-(1.3) UV: λ_{\max} 257 nm ($\lg \epsilon$ 3.89); V. Henri und L. W. Pickett, J. chem. Physics **7**, 439 (1939).

²¹⁾ A. Roedig, F. Bischoff, B. Heinrich und G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. **670**, 8 (1963).

²²⁾ A. Fujino, Y. Nagata und T. Sakan, Bull. chem. Soc. Japan **38**, 295 (1965); **39**, 160 (1966).

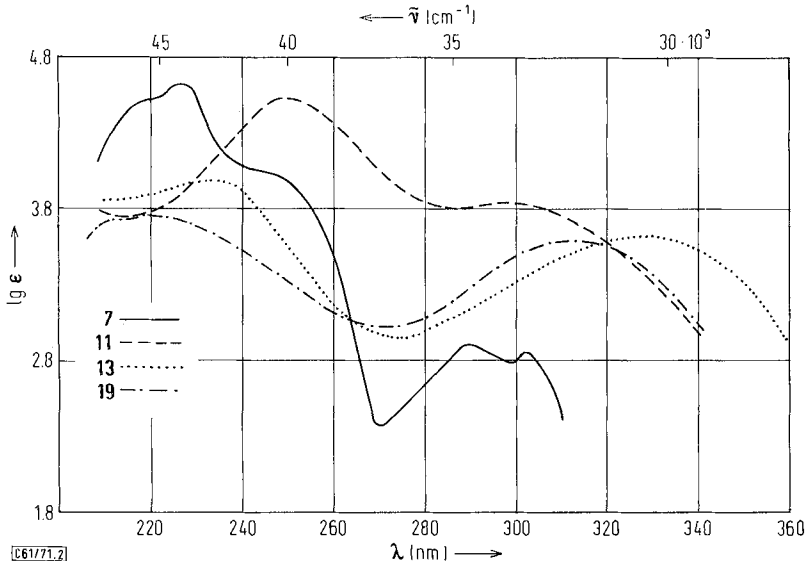
²³⁾ R. Howe, J. chem. Soc. [London] C **1966**, 478.



Pyridin decarboxyliert sie zum 2,3,4,5-Tetrachlor-phenol. Nach Behandlung des Säuregemisches **15/18** mit Diazomethan bzw. *p*-Brom-phenacylbromid waren jeweils nur die entsprechenden Ester von **18** rein isolierbar.

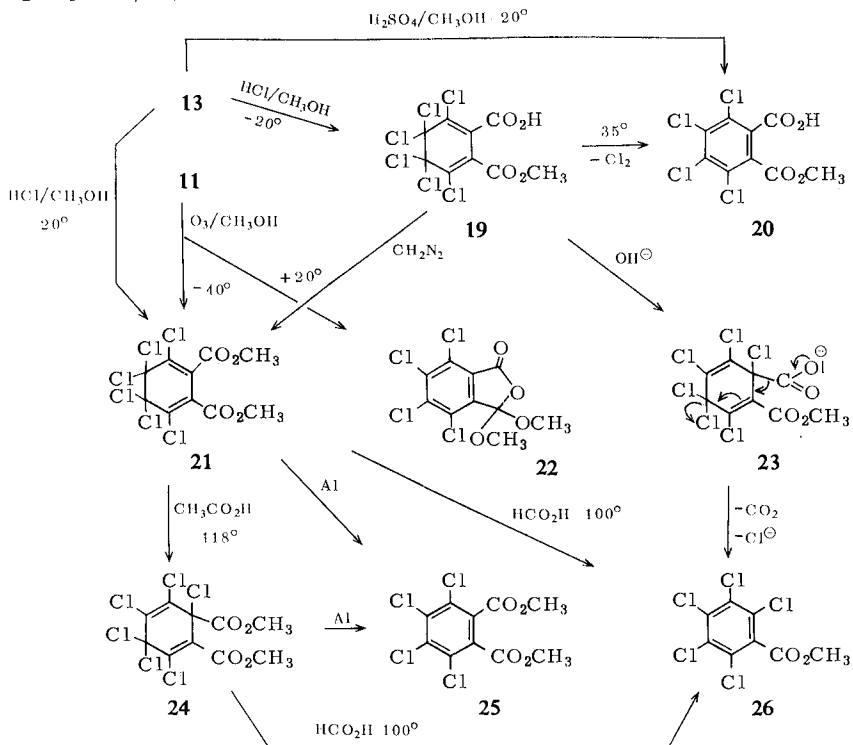
Mit Methanol und Schwefelsäure wandelt sich das Anhydrid **13** schon bei Raumtemperatur in den Tetrachlorphthalsäure-monomethylester **20** um. Bei -20° in absol. methanolischer Salzsäure ist die thermolabile Vorstufe **19**, die in siedendem Äther unter Chlorabspaltung in **20** übergeht, gut faßbar.

Der Halbesther **19** verhält sich gegenüber Natriumhydrogencarbonatlösung ähnlich wie das Anhydrid **13**. Die Bildung von Pentachlorbenzoesäure-methylester (**26**) aus **19** läßt sich wiederum nur unter der Annahme einer ungewöhnlichen Allylumlagerung durch nachfolgende 1,7-Fragmentierung von intermediär auftretendem **23** deuten. Der durch die Solvensbeteiligung an der Allylumlagerung erwartete Methylester von **15** war nicht nachweisbar.



Abbild. 2. UV-Spektren von **7** —; **11** ---; **13** in $4.5 \cdot 10^{-5} m$ *n*-Heptanlösung und von **19** - · - · in $4.5 \cdot 10^{-5} m$ Methanollösung

Das UV-Spektrum von **19** (Abbild. 2) entspricht mit λ_{\max} 220 nm ($\lg \epsilon$ 3.76) und λ_{\max} 313 nm ($\lg \epsilon$ 3.59) weitgehend dem von **13**, nur liegen die Maxima etwas kürzerwellig. Im IR-Spektrum (in KBr) treten zwei C=O-Banden auf (CO₂H 1708/cm, CO₂CH₃ 1733/cm).



Zu einem anderen Ergebnis führt die Ozonisierung von $\alpha\text{-C}_8\text{Cl}_8$ in Methanol bei -40° . Man erhält den Dimethylester **21**, der auch aus dem Halbester **19** mit Diazomethan oder aus dem Anhydrid **13** mit absol. methanolischer Salzsäure bei Raumtemperatur erhältlich ist und leicht zum Tetrachlorphthalsäure-dimethylester (**25**) aromatisiert werden kann.

Als Nebenprodukt der Ozonisierung tritt zu etwa 4% das mit **25** isomere Phthalid **22** auf. Ozonisiert man bei Raumtemperatur, so steigt die Ausbeute an **22** auf 70% an. Zum Konstitutionsbeweis wurde das bekannte 3.3.4.5.6.7-Hexachlor-phthalid²⁴⁾ mit Methanol umgesetzt und dabei ebenfalls **22** erhalten.

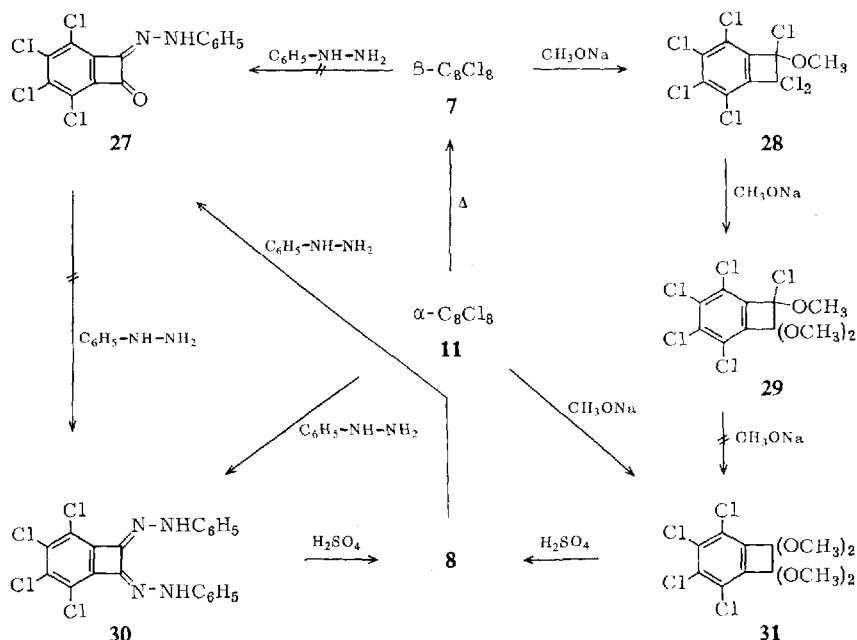
Wie sehr die Aufdeckung der konstitutionellen Zusammenhänge durch Allylumlagerungen erschwert wird, zeigen auch die folgenden Reaktionen des Dimethylesters **21**. In siedender Essigsäure lagert sich **21** quantitativ in **24** um, das bei der Dechlorierung mit Al-Spänen ebenfalls **25** ergibt. In siedender Ameisensäure geht **21** jedoch in **26** über. Als Nebenprodukt tritt **9** in geringer Menge auf. Vermutlich hat sich **21** zunächst (wie in Essigsäure) in **24** umgelagert, worauf der durch selektive

²⁴⁾ A. Kirpal und H. Kunze, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2102 (1929).

Hydrolyse der am sp^3 -hybridisierten C-Atom von **24** befindlichen Estergruppe entstandene Halbestere eine 1.7-Fragmentierung erfahren hat. Die glatte Umwandlung von **24** in **26** in siedender Ameisensäure stützt diese Annahme.

Die Struktur des Dimethylesters **21** ergibt sich aus dem UV-Spektrum (Abbild. 3), in dem das langwellige Maximum (312 nm, $\lg \epsilon$ 3.57) keinerlei Aufspaltung zeigt und lediglich gegenüber dem von **13** etwas nach kürzeren Wellen verschoben ist. Die UV-Absorption des allylisomeren **24** (Abbild. 3) ist infolge Aufhebung der Dienkonjugation viel kürzerwellig (λ_{\max} 208 nm, $\lg \epsilon$ 4.24 und 233 nm, $\lg \epsilon$ 4.00). Die Konstitution **24** des Allylisomeren ist zweifelsfrei auch durch die IR- und NMR-Spektren gesichert, die unterschiedlich gebundene Estergruppen anzeigen.

Während das IR-Spektrum von **21** (in KBr) nur eine intensive C=O-Bande bei 1727/cm besitzt, zeigt das von **24** (in KBr) deren zwei bei 1730 und 1779/cm, wobei die letztere dem Estercarbonyl am sp^3 -hybridisierten C-Atom zuzuordnen ist. Das NMR-Spektrum von **24** besteht aus zwei Singulets (δ 3.82 und δ 3.76) (in CCl_4/TMS), wohingegen das von **21** nur ein scharfes Signal (δ 3.83) aufweist.



Typisch für das chemische Verhalten von α - C_8Cl_8 ist seine hohe Aromatisierungstendenz. In dipolar aprotischen Lösungsmitteln wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Acetonitril lagert es sich bereits bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden vollständig in das β -Isomere **7** um. Von rauchender Salpetersäure wird **11** glatt zu **9** abgebaut. Nucleophile Agenzien greifen **11** durchweg unter sehr milden Bedingungen an, wobei entweder Derivate von **7** oder andere aromatische Verbindungen gebildet werden¹⁶⁾.

So erhält man mit Phenylhydrazin das Bis-phenylhydrazon **30** und mit methanolischer Natronlauge bereits bei 20° das Bisketal **31** des Benzocyclobutadienchinons **8**,

in das sich beide Verbindungen durch Säurehydrolyse überführen lassen. Das UV-Spektrum von **31** stimmt mit dem von **7** nahezu überein. Es kann also gar kein Zweifel sein, daß es sich bei **31** um ein Benzocyclobutenderivat handelt.

Beim β -C₈Cl₈ ist die Reaktivität gegenüber dem α -C₈Cl₈ erwartungsgemäß stark vermindert, weil bei der nucleophilen Substitution kein Gewinn an Aromatisierungsenergie mehr auftritt und die Ringspannung nicht weiter herabgesetzt werden kann. Mit methanolischer Natronlauge bei 20° entsteht das Monomethoxyderivat **28** und erst beim längeren Erhitzen mit einem großen Überschuß das Trimethoxyderivat **29**, niemals aber **31**. Mit Phenylhydrazin reagiert β -C₈Cl₈ überhaupt nicht. Das Monophenylhydrazon **27** ist aus dem Diketon **8** erhältlich. Die weitere Überführung in **30** gelingt nicht.

In Ameisensäure lagert sich das sehr reaktionsfähige α -C₈Cl₈ bereits bei Raumtemperatur in ein drittes Isomeres (γ -C₈Cl₈) um¹⁷). Als unvermeidliches Beiprodukt tritt das Diketon **8** auf. γ -C₈Cl₈ bildet sich auch, wenn man α -C₈Cl₈ bei Raumtemperatur mit Silbernitrat in Methanol oder Silbertetrafluoroborat in Chloroform behandelt, neben den Aromatisierungsprodukten **25** bzw. **8**.

Das IR-Spektrum von γ -C₈Cl₈ (in KBr) ist extrem linienarm. Es treten nur vier starke Absorptionsbanden auf, darunter eine leicht aufgespaltene Bande im C=C-Bereich (1570/cm). Dem Raman-Spektrum zufolge besitzt das Molekül mindestens eine Symmetrieebene und kein Symmetriezentrum²⁵). Das Dipolmoment ist Null²⁶). Auf Grund des NQR-Spektrums¹⁷) und des ¹³C-NMR-Spektrums¹⁸) besitzt γ -C₈Cl₈ die Konstitution des Perchlorcyclooctatetraens (**32**).

Das UV-Spektrum von **32** (Abbild. 3) mit λ_{\max} 237 nm und einer Schulter bei 275 nm ist typisch für ein Polyensystem mit geringer Überlappung der π -Orbitale, wie es z. B. auch in dem sterisch konjugationsgehinderten Perchlorbutadien-(1.3) (λ_{\max} 225 nm, Schulter bei 250 nm²⁷) vorliegt. Da oberhalb von 300 nm keine Absorption mehr erfolgt, ist γ -C₈Cl₈ im Gegensatz zum Cyclooctatetraen, das zwar im Bereich von 200–300 nm kein Maximum, aber bis 360 nm noch eine relativ langwellige Absorption zeigt²⁸), farblos.

γ -C₈Cl₈ wurde inzwischen auch aus dem *syn*-Dimeren des Tetrachlorcyclobutadiens^{29,30}) sowie durch Photolyse von Tetrachlorcyclobuten-dicarbonsäureanhydrid³¹) dargestellt, wodurch die Konstitution **32** weiter erhärtet wird³²). Seine Entstehung beruht zweifellos auf einer Valenzisomerisierung von **12**. Schwieriger zu interpretieren ist die zweifache Allylumlagerung **11** → **12**, die dieser Valenzisomerisierung voraus-

²⁵) Privatmitteil. J. Brandmüller, Univ. München.

²⁶) Die Bestimmung des Dipolmomentes verdanken wir Herrn Dipl.-Phys. W. Dumbacher, Institut für Physikalische Chemie der Univ. Würzburg.

²⁷) A. Roedig, G. Voss und E. Kuchinke, Liebigs Ann. Chem. **580**, 24 (1953).

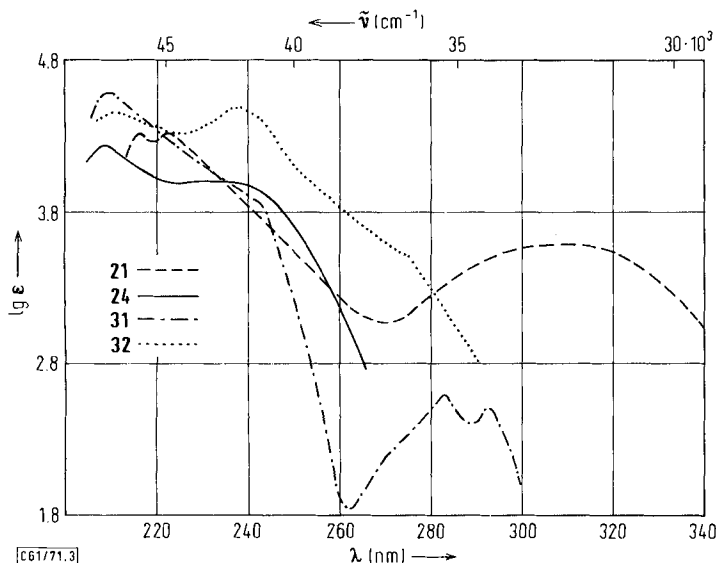
²⁸) A. C. Cope und W. J. Bailey, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2305 (1950); s. a. W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager und T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. **560**, 1 (1948).

²⁹) K. V. Scherer jr. und Th. J. Meyers, J. Amer. chem. Soc. **90**, 6253 (1968), sowie Privatmitteil. K. V. Scherer jr. und Th. J. Meyers.

³⁰) R. Criegee und R. Huber, Chem. Ber. **103**, 1862 (1970).

³¹) G. Maier, G. Fritschi und B. Hoppe, Tetrahedron Letters [London] **1971**, 1463.

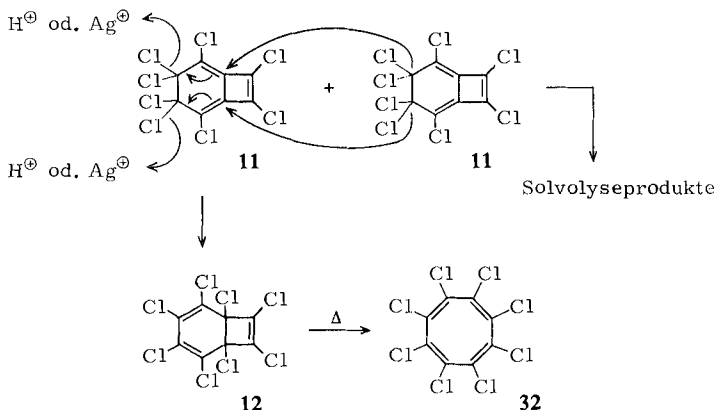
³²) Herrn Prof. K. V. Scherer und Herrn Prof. R. Criegee danken wir für die freundliche Überlassung von Substanzproben.



Abbild. 3. UV-Spektren von **21** — — —; **24** — — —; **31** - · - ·; und **32** · · · · in $4,5 \cdot 10^{-5}$ m n-Heptanlösung

gehen muß. In den solvolysierenden Medien (Ameisensäure, Methanol) dürfen intermediär keine freien Carboniumionen und Cl^- -Ionen auftreten, wenn **12** eine Zwischenstufe auf dem Wege **11** \rightarrow **32** sein soll.

Das gleiche Problem stellt sich bei den zuvor erwähnten Allylumlagerungen **13** \rightarrow **16**, **19** \rightarrow **23** und **21** \rightarrow **24**. Eine Erklärung, die noch genauer experimentell geprüft werden müßte, wäre die, daß alle diese Reaktionen und möglicherweise auch die $\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung (**11** \rightarrow **7**) in einer Direktübertragung des Chlors von einem Molekül zum anderen bestehen, wie sie im folgenden rein schematisch für die $\alpha \rightarrow \gamma$ -Umlagerung wiedergegeben ist.



Dafür spricht immerhin die mäßige Ausbeute an **32** (maximal 35%) und daß in der Reaktion mit dem Ag^+ -Ion beträchtliche Mengen von AgCl gebildet werden. Die Nebenprodukte **8** und **25** ergeben sich zwanglos aus dem weiteren Schicksal der chlorabgebenden Spezies **11**,

wenn (was in dem Schema nicht zum Ausdruck gebracht, aber anzunehmen ist) die Chlorübertragung schrittweise erfolgt, so daß sich das System aromatisieren kann und der Solvensangriff am Vierring erfolgt.

α -C₈Cl₈ ist thermisch nicht sehr stabil, aber immerhin doch wesentlich stabiler als die anderen bisher bekannten Bicyclo[4.2.0]octatriene-(2.4.7)³³. Es lagert sich thermisch nicht in das COT **32**, sondern in das Benzocyclobutenderivat **7** um. Dies läßt die Struktur **12** auch vom chemischen Standpunkt aus bedenklich erscheinen³⁴, obwohl sich viele chemische Befunde ebensogut mit **12** wie mit **11** erklären lassen.

Die Arbeit wurde durch Sachmittel der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und des *Fonds der Chemie*, sowie durch Chemikalienspenden der *Farbenfabriken Bayer AG*, Leverkusen, wesentlich unterstützt, wofür wir hiermit bestens danken.

Herrn Prof. Dr. R. Criegee sind wir für wertvolle Diskussionen sehr zu Dank verbunden.

Beschreibung der Versuche

Perchlorbutenin (2)

a) *Aus dem Isomerengemisch der Pentachlorbutadiene 1 und 3*⁵: 180 g des Isomerengemisches **1/3** (0.68 Mol) werden mit 500 g gepulvertem technischem *Ätznatron* (8.92 Mol) in einem 4-l-Kolben zu einem Brei verrührt. Nach Aufsetzen eines Claisen-Kühlers, der mit einer auf -20° gekühlten Vorlage verbunden ist, wird die Apparatur 1/2 Stde. durch eine grobe, in das Reaktionsgemisch eintauchende Kapillare mit Stickstoff gespült. Anschließend wird bei 180 Torr unter weiterem Einleiten von Stickstoff auf 90–100° erhitzt, wobei eine heftige Reaktion einsetzt und die Hauptmenge des schwach gelblichen Reaktionsproduktes rasch überdestilliert. Den Rest treibt man anschließend bei 20–30 Torr über und trocknet über Calciumchlorid. Rohausb. 124 g (82%). Farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 62–64°; n_D^{20} 1.5615; Schmp. -12°.

C₄Cl₄ (189.9) Ber. C 25.29 H 0.00 Cl 74.69 Gef. C 24.91 H 0.19 Cl 74.65

b) *Aus 2.4-Di-H-hexachlorbuten-(1) (4)*⁴: 52.6 g **4** in 150 ccm absol. Äther und 75 ccm flüssigem Ammoniak werden unter strengem Feuchtigkeitsausschluß bei -75° innerhalb von 2 Stdn. portionsweise mit 20 g trockenem *Natriumamid* verrührt. Man rührt weitere 12 Stdn. bei -75°, saugt das Natriumchlorid ab und wäscht es mit absol. Äther aus. Aus dem Filtrat läßt man das Ammoniak bei Raumtemp. verdampfen und destilliert den Äther i. Vak. ab. Die Destillation des zurückbleibenden braunen Öles liefert 21.0 g (55%) **2** vom Sdp.₁₂ 60–62° neben 11 g nicht umgesetztem **4**.

c) *Aus 1.4-Di-H-hexachlorbuten-(2) (5)*^{8,35}: 15 g (57 mMol) fein gepulvertes **5** vom Schmp. 77.5° werden in eine Mischung von 250 ccm flüssigem Propan und 30 ccm flüssigem Ammoniak eingetragen und bei -50° innerhalb von 2 Stdn. anteilweise mit 5.0 g (125 mMol) trockenem *Natriumamid* verrührt. Nach weiterem 10stdg. Rühren bei -50° wird die Propan-

³³ E. Vogel, H. Kiefer und W. R. Roth, *Angew. Chem.* **76**, 432 (1964); J. W. McCay und R. N. Warrenner, *Tetrahedron Letters* [London] **1970**, 4779, 4783.

³⁴ Bei dem durch Dampfphasenchlorierung von Cyclooctatetraen bei 420° erhaltenen C₈Cl₈ vom Schmp. 94°, dem die Struktur **12** zugeschrieben wird [Dtsch. Bundes-Pat. 1070630 vom 25. 5. 60 *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen (Erf. M. Minsinger und H. Friedrich)] handelt es sich um Perchlorstyrol, s. a. M. Ballester, C. Molinet und J. Rosa, *Annales de la Real Sociedad Espanola de Fisica y Quimica* **57** (B), 393 (1961); M. Ballester, *Bull. Soc. chim. (France)* **1966**, 7.

³⁵ Nach Versuchen von Dr. B. Heinrich.

schicht dekantiert. Die Ammoniaksschicht wird mit flüssigem Propan nachgewaschen und eingedampft, wobei 10.5 g (97%) rohes **2** zurückbleiben. Reinausb. nach der Destillation 8.8 g (81%).

d) Aus 1.2.4-Tri-*H*-heptachlorbutan (**6**⁷): 7 g **6** werden mit einer Mischung von 10 g feingepulvertem *Äzkal* und 3 g *Calciumoxid* verrührt. Dabei setzt nach etwa 5 Min. eine lebhafte Reaktion ein, die durch Wasserkühlung gemäßigt wird. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man durch Destillation 1.6 g (34%) **2** vom Sdp.₁₂ 60–62° neben 1.0 g nicht umgesetztem **6**.

Perchlorbicyclo[4.2.0]octatrien-(1.5.7) (**11**): 40 g **2** werden bei 25 Torr in Stickstoffatmosphäre vorsichtig auf 85° erhitzt. Nach 2 Stdn. nimmt man in Abständen von jeweils 1/2 Stde. eine Probe und verfolgt den Fortgang der Reaktion an der Abnahme der für **2** typischen IR-Bande bei 2212/cm und der Zunahme der für **11** charakteristischen Bande bei 1486/cm. Sobald die für **7** typische Bande bei 1378/cm auftritt (in der Regel nach 3 bis 3 1/2 Stdn.) wird die Reaktion abgebrochen. Das erhaltene rotbraune Öl wird mit dem gleichen Vol. Petroläther (30–50°) kräftig durchmischt und auf –70° abgekühlt. Dabei scheiden sich 15.4 g (35%) **11** ab. Die Umkristallisation aus Petroläther (30–50°) unter Abkühlung auf –40° ergibt farblose Kristalle vom Schmp. 102–103°, die nur unterhalb von 0° unbeschränkt haltbar sind und beim Erhitzen mit der Sparflamme verpuffen.

C₈Cl₈ (379.7) Ber. C 25.29 H 0.00 Cl 74.69

Gef. C 25.28 H 0.00 Cl 73.95 Mol.-Gew. 383 (kryoskop. in Benzol)

Perchlorbicyclo[4.2.0]octatrien-(1(6).2.4) (*Perchlorbenzocyclobuten*, **7**)

a) Aus *Perchlorbutenin* (**2**): 30 g **2** werden in Stickstoffatmosphäre vorsichtig auf 120° erhitzt. Im Verlaufe einer weiteren Stde. wird die Temperatur allmählich auf 180° gesteigert. Die für **11** typische IR-Bande bei 1486/cm ist dann praktisch verschwunden zugunsten der starken Bande von **7** bei 1378/cm. Beim Abkühlen auf 0° erstarrt der Kolbeninhalt nahezu vollständig. Die farblosen Kristalle werden auf Ton abgepreßt und mehrfach aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 137°.

C₈Cl₈ (379.7) Ber. C 25.29 H 0.00 Cl 74.69

Gef. C 25.41 H 0.33 Cl 74.04 Mol.-Gew. 370 (osmometr. in Benzol)

b) Aus **11**: 20 mg **11** werden in 5 ccm Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder Acetonitril 2–3 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemp. bei 2 Torr verbleiben farblose Kristalle vom Schmp. 137°, Ausb. quantitativ.

Perchlorbicyclo[4.2.0]octatrien-(1(6).2.4)-dion-(7.8) (*Perchlorbenzocyclobuten-dion-(1.2)*, **8**): 3.8 g **7** werden in 30 ccm konz. *Schwefelsäure* 1 Stde. bei 160° gerührt. Nach Aufgießen des braunen Reaktionsgemisches auf Eis wird der unlösliche Anteil wiederholt mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Nach Sublimation bei 120°(Badtemp.)/0.4 Torr und Umkristallisation aus Benzin, grünlichgelbe Kristalle vom Schmp. 222°. Rohausb. 1.5 g (60%). Die Substanz löst sich in 5proz. NaHCO₃-Lösung, schneller in 2*n* NaOH unter Entfärbung.

C₈Cl₄O₂ (269.9) Ber. C 35.60 H 0.00 Cl 52.54 Gef. C 35.28 H 0.21 Cl 52.02

Oxydation von 8 zu Tetrachlorphthalsäureanhydrid (9): 0.50 g **8** in 20 ccm *Eisessig* werden mit 5 ccm *Perhydrol* versetzt und 24 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Durch Eindampfen der farblos gewordenen Lösung i. Vak. erhält man 0.45 g **9**, welches gut getrocknet und bei 130°(Badtemp.)/0.1 Torr sublimiert wird. Schmp. und Misch-Schmp. 254–256°.

Ozonisierung von 11 zu Perchlor-4.5-dihydro-phthalsäureanhydrid (13): 2.0 g (5.2 mMol) **11** in 80 ccm absol. *Essigester* werden bei –40 bis –50° 2.5 Stdn. mit einem trockenen *Ozon*-Luftgemisch behandelt (Ozongenerator der Firma Hausmann, Paris, Typ T 23, Druck 0.4 kg/

cm², Zufuhr 0.55 hl/Stde., Leistung 50 Watt). Anschließend wird das gebildete *Chlor* bei Raumtemp. durch einen trockenen Stickstoffstrom vertrieben und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Das zurückbleibende Öl erstarrt bei 2 Torr kristallin. Rohausb. 1.4 g (75%). Beim Umkristallisieren aus Äther darf nur ganz kurz gelinde erwärmt werden. Farblose Kristalle vom Schmp. 152–154°. IR (KBr): CO 1880, 1848, 1815 und 1776; C—C 1650 und 1618/cm.

C₈Cl₆O₃ (356.8) Ber. C 26.93 H 0.00 Cl 59.62 O 13.45
Gef. C 27.28 H 0.00 Cl 58.93 O 13.55

Aromatisierung von 13 zu Tetrachlorphthalsäureanhydrid (9)

a) 27 mg **13** werden in 20 ccm absol. Äther 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels erhält man 21 mg (93%) **9** vom Schmp. und Misch-Schmp. 254–256°.

b) 20 mg **13** werden mit 0.2 g *Aluminiumspänen* und einer Spatelspitze wasserfreiem AlCl₃ in 5 ccm absol. Äther 4½ Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Die Ätherlösung wird mit 2*n* H₂SO₄ und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Ausb. 16 mg (94%) farblose Kristalle vom Schmp. 252–255° (aus Äther).

Tetrachlorsalicylsäure (15) und Pentachlorbenzoesäure (18) aus dem Anhydrid 13: 1.1 g **13** werden 12 Stdn. bei Raumtemp. mit 20 ccm gesättigter NaHCO₃-Lösung gerührt. Nach Filtrieren wird die rotviolette wäbr. Lösung mit Äther ausgeschüttelt und mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei sich 0.78 g des Säuregemisches **15/18** in Form eines farblosen Pulvers vom Schmp. 180–210° abscheiden. 380 mg des Säuregemisches werden bei Raumtemp. 2 Stdn. mit 20 ccm absol. Benzol gerührt. Die schwerlöslichen Anteile werden abgesaugt und eine weitere Stde. mit 10 ccm Benzol gerührt und wieder abgesaugt. Man trocknet die so abgetrennte Säure **15** (215 mg) und sublimiert sie zweimal bei 130° (Badtemp.)/0.01 Torr. Farblose glänzende Blättchen vom Zers.-P. 211–214° (aus *n*-Heptan) (Lit. ²³⁾: 208°).

C₇H₂Cl₄O₃ (276.0) Ber. C 30.46 H 0.74 Cl 51.39 Gef. C 30.57 H 1.13 Cl 50.88

Der beim Eindampfen der vereinigten Benzollösungen erhaltene Rückstand (135 mg) wird weiter durch Verrühren mit 5 ccm Benzol, Filtrieren und Entfernen des Benzols i. Vak. gereinigt. Man suspendiert in siedendem Benzin (50–70°) und tropft Toluol bis zur Lösung hinzu. Beim Abkühlen scheidet sich **18** in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 208–210° ab. Identifizierung durch Misch-Schmp. und IR-Spektrenvergleich.

2.3.4.5-Tetrachlor-phenol: 20 mg *Tetrachlorsalicylsäure (15)* werden in 3 ccm frisch dest. *Pyridin* 5 Stdn. auf 130° erhitzt. Man gießt die Lösung in 10 ccm halbkonz. Salzsäure und gewinnt durch Ausäthern 10 mg (62%) farblose Kristalle vom Schmp. 116–118°. Identifizierung durch Misch-Schmp. und IR-Spektrenvergleich mit einer nach l. c. ²³⁾ hergestellten Probe.

Pentachlorbenzoesäure-[p-brom-phenacylester]: Zu 100 mg Säuregemisch **15/18** und 66 mg *Triäthylamin* in 2 ccm Aceton werden 92 mg *p-Brom-phenacylbromid* in 3 ccm Aceton gegeben. Nach 20 Stdn. bei Raumtemp. setzt man 10 ccm Wasser zu, saugt den Niederschlag ab und wäscht ihn mehrmals mit Wasser aus. Ausb. 40 mg farblose Kristalle vom Schmp. 192–194° (aus Aceton).

C₁₅H₆BrCl₅O₃ (491.5) Ber. C 36.33 H 1.23 Br 16.26 Cl 36.07 O 9.77
Gef. C 36.71 H 1.58 Br 16.15 Cl 35.84 O 9.90

Tetrachlorphthalsäure-monomethylester (20): 10 mg **13** in 2 ccm absol. *Methanol* werden mit 2 Tropfen konz. Schwefelsäure 12 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Man verdünnt mit Wasser und gewinnt durch Ausäthern farblose Kristalle vom Schmp. 143–145° (aus

wäbr. Methanol). Identifizierung durch Misch-Schmp. und IR-Spektrenvergleich mit einem nach I. c.³⁶⁾ dargestellten Präparat.

Perchlor-4.5-dihydro-phthalsäure-monomethylester (19): 0.70 g **13** in 20 ccm absol. *Methanol* werden 6 Stdn. bei -20° mit einem schwachen Strom von trockenem *Chlorwasserstoff* behandelt. Der Überschuß wird anschließend mit einem trockenen Stickstoffstrom vertrieben. Das farblose Öl, das nach Entfernung des Methanols i. Vak. zurückbleibt, wird bei 0.2 Torr fest. Man löst in wenig Chloroform/Benzin (1:1) bei Raumtemp. und kühlt auf -40° . Farbloses Pulver vom Zers.-P. $107-110^{\circ}$, Rohausb. 0.74 g (95%).

$C_9H_4Cl_6O_4$ (388.9) Ber. C 27.80 H 1.03 Cl 54.71 Gef. C 28.51 H 1.28 Cl 54.73

Aromatisierung von 19 zu Tetrachlorphthalsäure-monomethylester (20): 25 mg **19** in 10 ccm absol. Äther werden 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Beim Eindampfen bleiben 21 mg farblose Kristalle vom Schmp. und Misch-Schmp. $140-142^{\circ}$ zurück.

Pentachlorbenzoesäure-methylester (26)

a) *Aus dem Monomethylester 19*: 50 mg **19** werden in 10 ccm 25proz. $NaHCO_3$ -Lösung aufgenommen. Der alsbald auftretende Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Rohausb. 29 mg (72%) farblose Kristalle vom Schmp. $99-101^{\circ}$ (aus wäbr. Aceton). Identifizierung durch Misch-Schmp. und IR-Spektrenvergleich mit einem nach I. c.³⁷⁾ hergestellten Präparat.

b) *Aus dem Säuregemisch 15/18 mit Diazomethan*: Zu der aus 360 mg *Nitrosomethylharnstoff* mit 40proz. *Kalilauge* gewonnenen Lösung von *Diazomethan* in 10 ccm Äther gibt man bei -20° portionsweise 600 mg des Säuregemisches **15/18** in 20 ccm Äther. Die Ätherlösung wird mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das zurückbleibende Öl wird bei 0.2 Torr fest. Durch Abpressen erhält man lange farblose Nadeln vom Schmp. $99-101^{\circ}$ (aus wäbr. Aceton).

c) *Aus dem Dimethylester 21*: 1.5 g **21** werden in 25 ccm 90proz. *Ameisensäure* 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Das nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. zurückbleibende gelbe Pulver wird mit siedendem Äther extrahiert, wodurch sich geringe Mengen von **9** entfernen lassen, die ungelöst bleiben. Aus der ätherischen Lösung gewinnt man durch Eindampfen 510 mg (67%) lange farblose Nadeln von **26**. Schmp. $98-100^{\circ}$ (aus wäbr. Aceton).

d) *Aus dem Dimethylester 24*: 0.3 g **24** werden in 10 ccm 98proz. *Ameisensäure* 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 98° ; Rohausb. quantitativ.

Perchlor-4.5-dihydro-phthalsäure-dimethylester (21)

a) *Durch Ozonisierung von 11*: 3.0 g **11** in 200 ccm absol. Methanol werden 4 Stdn. bei -40° mit einem trockenen *Ozon/Luft*-Gemisch behandelt. Anschließend wird das gebildete Chlor bei Raumtemp. mit trockenem Stickstoff vertrieben und die Lösung i. Vak. auf 30 ccm eingengt. Beim Abkühlen auf -70° kristallisieren 100 mg (3.8%) *4.5.6.7-Tetrachlor-3.3-dimethoxy-phthalid (22)* vom Schmp. $163-165^{\circ}$ (aus Methanol) aus.

Die Mutterlauge wird unter 0.2 Torr vollständig eingedampft, wobei 2.4 g (76%) **21** als schmieriges Rohprodukt zurückbleiben. Farblose Nadeln vom Schmp. $130-131^{\circ}$ (aus Äther).

$C_{10}H_6Cl_6O_4$ (403.3) Ber. C 29.81 H 1.50 Cl 52.81 Gef. C 30.27 H 1.69 Cl 52.15

b) *Aus dem Halbester 19*: Die aus 40 mg *Nitrosomethylharnstoff* und 40proz. *Kalilauge* gewonnene Lösung von *Diazomethan* in 5 ccm Äther wird bei -10° portionsweise mit 50 mg **19** versetzt. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen wird der Äther i. Vak. abgezogen, wobei 40 mg (77%) farblose Kristalle vom Schmp. $129-131^{\circ}$ (aus Äther) zurückbleiben.

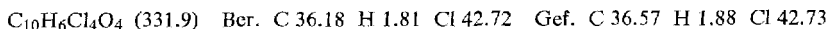
³⁶⁾ V. Meyer und J. J. Sudborough, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 3146 (1894).

³⁷⁾ A. Kirpal und H. Kunze, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2102 (1929).

c) Aus dem Anhydrid **13**: 1.0 g **13** in 30 ccm absol. Methanol wird 4 Stdn. bei Raumtemp. mit einem langsamen Strom von trockenem Chlorwasserstoff behandelt. Nach dem Einengen i. Vak. und starkem Abkühlen lassen sich 0.9 g (81 %) **21** vom Schmp. 130—131° isolieren.

4.5.6.7-Tetrachlor-3.3-dimethoxy-phthalid (**22**)

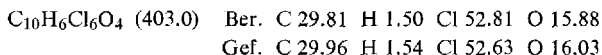
a) 2.0 g 3.3.4.5.6.7-Hexachlor-phthalid²⁴⁾ werden 30 Min. bei Raumtemp. in 100 ccm absol. Methanol gerührt. Beim Abkühlen auf -70° kristallisieren 1.6 g (80 %) **22** aus. Schmp. 163—165° (aus Methanol).



b) Durch 4stdg. Ozonisierung von 3.0 g **11** in 200 ccm absol. Methanol bei Raumtemp. und Einengen der Lösung i. Vak. auf 30 ccm. Ausb. 1.8 g (69 %) vom Schmp. 163—165°.

Aromatisierung von **21** zu Tetrachlorphthalsäure-dimethylester (**25**): 50 mg **21** werden mit 0.5 g Aluminiumspänen in 10 ccm absol. Äther 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Filtrieren wird die Ätherlösung mit 2n H₂SO₄ und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Ausb. 41 mg farblose Kristalle vom Schmp. 89—90° (aus Methanol). Identifizierung durch Misch-Schmp. und IR-Spektrenvergleich mit einem nach l. c.³⁸⁾ hergestellten Präparat.

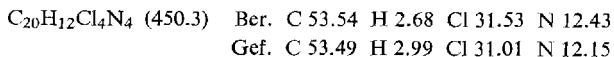
Perchlor-1.4-dihydro-phthalsäure-dimethylester (**24**): 0.25 g **21** werden in 5 ccm 90proz. Essigsäure 3½ Stdn. zum Sieden erhitzt. Das nach Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibende Öl wird bei 0.2 Torr fest. Farblose Nadeln vom Schmp. 107—108° (aus wäbr. Aceton), Rohausb. quantitativ.



Aromatisierung von **24** zu Tetrachlorphthalsäure-dimethylester (**25**): 20 mg **24** werden mit 200 mg Aluminiumspänen und einer Spatelspitze AlCl₃ in 10 ccm absol. Äther 8 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die Ätherlösung wird mit verd. Schwefelsäure und Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das farblose Öl wird bei 0.2 Torr nach längerem Stehenlassen kristallin. Rohausb. an **25** 14 mg (82 %) farblose Kristalle vom Schmp. und Misch-Schmp. 90—92° (aus Methanol).

Oxydation von **11** zu Tetrachlorphthalsäureanhydrid (**9**): 400 mg feingepulvertes **11** werden in 20 ccm Salpetersäure (d 1.5) gelöst. Beim Eindampfen der Lösung i. Vak. bleiben 290 mg eines gelblichen Pulvers zurück, das bei 120° Badtemp./0.01 Torr sublimiert wird. Farblose Kristalle vom Schmp. 251—254°.

Perchlorbicyclo[4.2.0]octatrien-(1(6).2.4)-dion-(7.8)-bis-phenylhydrazon (Perchlorbenzocyclobutendion-(1.2)-bis-phenylhydrazon, **30**): Zu 0.50 g (1.3 mMol) **11** in 50 ccm absol. Äthanol werden bei Raumtemp. 0.85 g (7.8 mMol) frisch dest. Phenylhydrazin in 20 ccm absol. Äthanol getropft. Nach 4stdg. Rühren wird das gebildete Phenylhydrazin-hydrochlorid abgesaugt und mit Äthanol gewaschen. Durch Eindampfen der Äthanolösungen i. Vak. erhält man 0.29 g (50 %) orangefarbene Nadelchen vom Schmp. 208—210° (aus wäbr. Aceton).



Hydrolyse von **30** zu Perchlorbenzocyclobuten-dion-(1.2) (**8**): 20 mg **30** werden in 1 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und unter Eiskühlung mit 5 ccm Wasser verdünnt. Man äthert aus, wäscht die Ätherlösung mit Wasser, trocknet sie und dampft i. Vak. ein. Grünlichgelbe Kristalle vom Schmp. 220—222° (aus Benzin 90—110°).

³⁸⁾ C. Graebe, Liebigs Ann. Chem. **340**, 244 (1905).

2.3.4.5-Tetrachlor-7.7.8.8-tetramethoxy-bicyclo[4.2.0]octatrien-(1(6).2.4) (3.4.5.6-Tetrachlor-1.1.2.2-tetramethoxy-benzocyclobuten, **31**): 1.0 g (2.6 mMol) **11** in 150 ccm absol. Methanol wird mit einer Lösung von 2 g (50 mMol) Ätznatron in 70 ccm absol. Methanol versetzt. Nach 15stdg. Rühren bei Raumtemp. wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Äther und Wasser aufgenommen, die Äther-Phase getrocknet und eingedampft. Rohausb. 0.8 g (85%) derbe farblose Kristalle vom Schmp. 107–108° (aus Methanol).

$C_{12}H_{12}Cl_4O_4$ (362.0) Ber. C 39.81 H 3.34 Cl 39.18 Gef. C 39.71 H 3.38 Cl 39.16

Hydrolyse von **31** zu Perchlorbenzocyclobuten-dion-(1.2) (**8**): 100 mg **31** werden mit 3 ccm auf 0° gekühlter konz. Schwefelsäure verrührt. Aus der gelben Lösung scheidet sich **8** auf Wasserzugabe aus. Schmp. der gelbgrünen Kristalle 220–221° (aus Benzin 90–100°).

2.3.4.5.7.8.8-Heptachlor-7-methoxy-bicyclo[4.2.0]octatrien-(1(6).2.4) (1.2.2.3.4.5.6-Heptachlor-1-methoxy-benzocyclobuten, **28**): 1.0 g (2.6 mMol) **7** in 150 ccm absol. Methanol wird 15 Stdn. mit einer Lösung von 2 g (50 mMol) Ätznatron in 70 ccm absol. Methanol bei Raumtemp. gerührt. Der beim Eindampfen i. Vak. verbleibende Rückstand wird in Äther und Wasser aufgenommen. Aus der Ätherlösung gewinnt man derbe, farblose Nadeln vom Schmp. 134° (aus Methanol).

$C_9H_3Cl_7O$ (375.3) Ber. C 28.78 H 0.81 Cl 66.14 O 4.27
Gef. C 28.64 H 0.88 Cl 66.32 O 4.33

2.3.4.5.8-Pentachlor-7.7.8-trimethoxy-bicyclo[4.2.0]octatrien-(1(6).2.4) (1.3.4.5.6-Pentachlor-1.2.2-trimethoxy-benzocyclobuten, **29**): 1.0 g (2.6 mMol) **7** wird mit der Lösung von 2 g (50 mMol) Ätznatron in 200 ccm absol. Methanol 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Der beim Eindampfen i. Vak. verbleibende Rückstand wird in siedendem Methanol ausgekocht und die Lösung auf –10° abgekühlt. Dabei scheiden sich 0.7 g (73%) **29** ab, die aus Methanol unter Zusatz von A-Kohle umkristallisiert werden. Farblose Kristalle vom Schmp. 97–98.5°

$C_{11}H_9Cl_5O_3$ (366.5) Ber. C 36.05 H 2.48 Cl 48.38 O 13.10
Gef. C 36.93 H 2.47 Cl 48.38 O 13.22

Perchlorbicyclo[4.2.0]octatrien-(1(6).2.4)-dion-(7.8)-monophenylhydrazon (Perchlorbenzocyclobuten-dion-(1.2)-monophenylhydrazon, **27**): 50 mg (0.18 mMol) **8** werden mit 43 mg (0.4 mMol) frisch dest. Phenylhydrazin in 2.5 ccm Äthanol und 0.25 ccm konz. Schwefelsäure kurz zum Sieden erhitzt. Dabei scheiden sich 30 mg (46%) eines ziegelroten Pulvers ab. Schmp. 222–224° (aus Aceton).

$C_{14}H_6Cl_4N_2O$ (360.0) Ber. C 46.71 H 1.68 N 7.78 Gef. C 47.20 H 1.71 N 7.61

Umlagerung von **11** in Perchlorcyclooctatetraen (**32**)

a) In Ameisensäure: 6.0 g reines **11** werden fein pulverisiert in 200 ccm 98–100proz. Ameisensäure suspendiert und bei Raumtemp. 24 Stdn. gerührt. Anschließend wird abgesaugt und über Ätzkali im Exsikkator getrocknet. Das schwach gelbliche Pulver wird aus Aceton umkristallisiert, wobei darauf zu achten ist, daß beim Abkühlen der Lösung 25° nicht unterschritten werden, da sonst neben **32** noch Nebenprodukte auskristallisieren. Ausb. 2.1 g (35%) reines **32**, farblose Kristalle vom Schmp. 172–173°.

C_8Cl_8 (379.9) Ber. C 25.30 H 0.00 Cl 74.70
Gef. C 25.15 H 0.00 Cl 74.70 Mol.-Gew. 364 (kryoskop. in Benzol)

Aus der Ameisensäure erhält man beim Eindampfen i. Vak. etwa 0.3 g (4%) **8**.

b) Mit Silbernitrat in Methanol: 2.0 g (5.2 mMol) **11** werden in 200 ccm Methanol mit 1.8 g (10.4 mMol) $AgNO_3$ 6 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Das ausgefallene $AgCl$ wird abgesaugt und das Methanol i. Vak. abgezogen. Der ölige Rückstand wird in Äther aufgenommen.

Die Ätherlösung wird filtriert, über Calciumchlorid getrocknet und eingedampft. Beim Anreiben mit wenig Aceton kristallisieren 0.6 g (30%) **32** vom Schmp. 170° aus. Durch Eindampfen der Acetonlösung erhält man 0.3 g (17%) *Tetrachlorphthalsäure-dimethylester* (**25**). Schmp. 92° (aus Methanol).

c) *Mit Silbertetrafluoroborat in Chloroform*: 2.0 g (5.2 mMol) **11** werden mit 2.1 g (10.8 mMol) $AgBF_4$ in 50 ccm Chloroform 6 Stdn. bei Raumtemp. intensiv gerührt. Nach dem Abfiltrieren vom AgCl und überschüssigen $AgBF_4$ wird i. Vak. eingedampft. Man nimmt den Rückstand in Wasser und Äther auf, trocknet die Ätherlösung über Calciumchlorid und zieht den Äther i. Vak. ab. Das zurückbleibende gelbe Pulver wird 1 Stde. bei 40° mit 50 ccm konz. Schwefelsäure gerührt, wobei 0.46 g (23%) rohes **32** unlöslich zurückbleiben, die mit Wasser und verd. Äthanol gewaschen werden. Aus der konz. Schwefelsäure scheiden sich bei Zugabe von Eis und Wasser 0.22 g (16%) *Perchlorbenzocyclobutendion* (**8**) aus. Schmp. 220° (aus Benzin 90/110°).

[61/71]