

Alfred Roedig, Hans Hermann Bauer, Burkhard Heinrich und Dieter Kubin

Cyclisierung des Trichloracrylsäureanhydrids

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 14. Juli 1971)



Trichloracrylsäureanhydrid (**1**) lagert sich bei 180° in Perchlor- α -methyl-itaconsäureanhydrid (**2**) und bei 240° unter Mitwirkung von Schwefelsäure in Perchlor-äthylmaleinsäureanhydrid (**3**) um. **3** ist unter den gleichen Bedingungen auch aus **2** erhältlich. Beide Anhydride addieren Chlor zu **7** resp. **19**. **2** läßt sich zu **4** dechlorieren. In alkalischer Lösung wandelt sich **2** in die Pentachlorbutadiencarbonsäure **5** um, deren Struktur durch Chlorolyse zu **8** und **9**, Decarboxylierung zu **10** und Fragmentierung zu **11** bewiesen wird. Aus **5** werden verschiedene in 2-Stellung substituierte Pentachlorbutadiene-(1.3) (**14**) dargestellt. — Die Konstitution von **3** wird durch katalytische Hydrierung zu **17**, Dechlorierung zu Perchlor-vinylmaleinsäure (**20**) und den quantitativen Alkaliabbau zu Oxalsäure, Acetylen und CO₂ erhärtet. Struktur **23** wird durch das UV-Spektrum ausgeschlossen. Ein möglicher Mechanismus für die Umlagerung von **1** in **2** und **3** wird diskutiert.

Cyclisation of Trichloroacrylic Anhydride

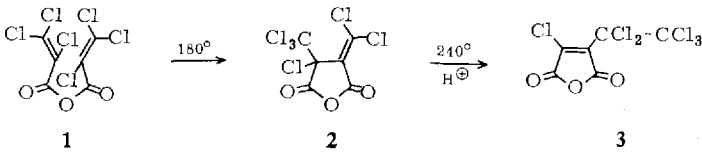
Trichloroacrylic anhydride **1** rearranges at 180° into perchloro- α -methyl-itaconic anhydride (**2**). At 240° in the presence of sulfuric acid perchloro-ethylmaleic anhydride (**3**) is formed from both anhydrides **1** and **2**. Chlorination of **2** and **3** gives the anhydrides **7** respectively **19**. **2** is converted by dechlorination into **4** and by action of alkali into perchloro-butadiene-(1.3)-carboxylic acid-(2) (**5**). The structure of this acid is proven by chlorinolysis to **8** and **9**, decarboxylation to **10** and fragmentation to **11**. Some 2-substituted pentachlorobutadienes-(1.3) (**14**) are prepared from **5**. — Assignment of structure **3** is based on catalytic hydrogenation to **17**, dechlorination to perchloro-vinylmaleic acid (**20**) and quantitative alkali degradation to oxalic acid, acetylene and CO₂. The u.v. spectrum rules out the alternative structure **23**. A possible mechanism for the rearrangement of **1** into **2** and **3** is discussed.



Bei der Darstellung von Trichloracrylsäurechlorid aus Trichloracrylsäure und Thionylchlorid nach Böeseken und Dujardin¹⁾ erhielten wir infolge einer unbeabsichtigten Überhitzung als Nebenprodukt eine unbekannte Substanz vom Schmp. 83°. Die nähere Untersuchung ergab, daß es sich dabei um ein Isomerisierungsprodukt des Trichloracrylsäureanhydrids (**1**) handelt, denn diese Substanz entsteht sowohl beim Erhitzen von äquimolaren Mengen Trichloracrylsäure und Trichloracrylsäurechlorid als auch von **1** auf 180° in 46 bzw. 75proz. Ausbeute. Erhitzt man **1** oder sein Umlagerungsprodukt längere Zeit auf 240°, wobei sich geringe Zusätze von konz. Schwefelsäure vorteilhaft auswirken, so läßt sich ein weiteres Isomeres vom Schmp. 146° isolieren.

Die im folgenden beschriebenen Reaktionen und spektroskopischen Befunde beweisen für das erste Isomere (Schmp. 83°) die Konstitution des Perchlor- α -methyl-itaconsäureanhydrids (**2**) und für die Verbindung vom Schmp. 146° die des Perchlor-äthylmaleinsäureanhydrids (**3**).

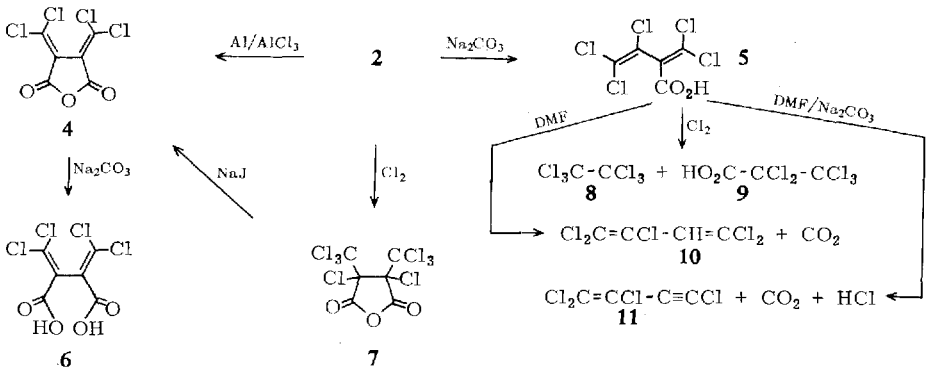
¹⁾ J. Böeseken und P. Dujardin, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **32**, 98 (1913).



IR-Spektroskopisch läßt sich die Umlagerung bei 240° am Verschwinden der C=O-Banden von **1** (1799 und 1712/cm), dem zwischenzeitlichen Auftreten der von **2** (1862 und 1779/cm) und dem Erscheinen der von **3** (1845 und 1783/cm) sehr gut verfolgen²⁾.

Die Verschiebung der Bandenlagen nach höheren Frequenzen bei **2** und **3** deutet auf einen Einbau der C=O-Gruppen in einen Fünfring hin. **2** läßt sich in einfacher Weise auf bekannte Substanzen mit dem gleichen C-Gerüst zurückführen. Bei der Dechlorierung mit Aluminiumspänen in Gegenwart von AlCl₃³⁾ entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute ein um zwei Cl-Atome ärmeres Produkt, das sich als identisch erweist mit dem kürzlich aus Perchlor-3,4-dimethylen-cyclobuten und aus Perchlor-3,4-dimethylen-cyclobutandion-(1.2) durch Ozonisation bzw. H₂O₂-Behandlung erhaltenen Perchlor-fulgensäureanhydrid (**4**)⁴⁾.

2 nimmt in siedendem Tetrachlorkohlenstoff auch unter Belichtung kein Chlor auf; es reagiert aber langsam mit flüssigem Chlor im Bombenrohr. Dabei wird die Doppelbindung ohne merkliche Chlorolyse abgesättigt. Daß in dem Chlorierungsprodukt **7** der Fünfring erhalten ist, beweist dessen glatte Umwandlung in **4** mit Natriumjodid in Aceton.



Die Anhydride **2**, **4** und **7** zeigen ein unterschiedliches Verhalten gegenüber Natriumcarbonatlösung. Während **4** beim Ansäuern der alkalischen Lösung glatt die zugehörige Säure **6** ergibt, bildet sich **7** sofort wieder zurück. **2** liefert eine Monocarbonsäure, die offenbar aus dem Dianion von **2** durch 1.5-Fragmentierung hervorgeht und auf Grund dessen und weiterer Reaktionen die Konstitution **5** besitzen muß.

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

³⁾ Durch Al-Späne allein und durch AlCl₃ allein wird **2** nicht verändert.

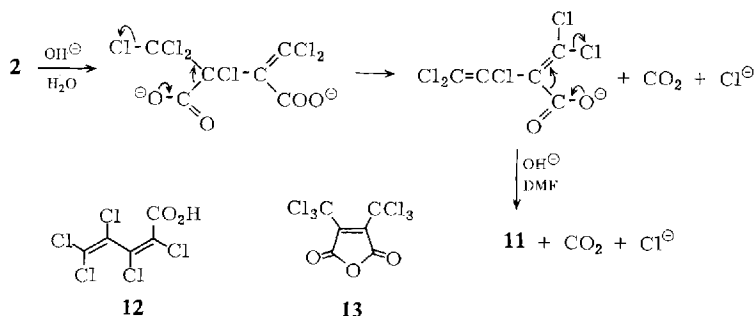
⁴⁾ A. Fujino, Y. Nagata und T. Sakan, Bull. chem. Soc. Japan **38**, 295 (1965); **39**, 160 (1966).

Das IR-Spektrum von **5** (in KBr) weist eine C=O-Bande bei 1695/cm und zwei C=C-Schwingungen bei 1608 und 1553/cm auf. Beim Hexachlorbutadien und bei der mit **5** strukturierten Perchlor-pentadien-(1.3)-säure-(5) (**12**)⁵⁾ finden sich die entsprechenden C=C-Frequenzen bei 1610 und 1565/cm bzw. bei 1616 und 1555/cm.

5 addiert selbst bei 150° kein Chlor. Von flüssigem Chlor wird es chlorolytisch zu **8** und **9** gespalten. Beim Erwärmen in Dimethylformamid decarboxyliert **5** zum 2*H*-Pentachlor-butadien-(1.3) (**10**)⁶⁾. In Anwesenheit von Natriumcarbonat bildet sich in DMF bereits bei Raumtemperatur Perchlorbutenin (**11**)⁷⁾.

1.5-Fragmentierungen von Anionen hochchlorierter Carbonsäuren sind bisher nur bei α,α -dichlor-substituierten Säuren bekannt, wobei Olefine oder Allene entstehen⁸⁾. Das geschilderte Verhalten von **2** schließt die Alternativformel **13** sicher aus, denn die zu **13** gehörige Säure könnte allenfalls allenbildend fragmentieren.

Das UV-Spektrum von **2** (Abbild.) zeigt gegenüber dem von **4**, das zwei Maxima (227 nm, lg $\epsilon = 4.12$ und 300–303 nm, lg $\epsilon = 4.09$) besitzt⁴⁾, infolge der Ausschaltung eines Dichlormethylen-Chromophors nur noch ein wesentlich kürzerwelliges Maximum bei 251 nm (lg $\epsilon = 4.05$) und widerlegt **13**, dessen Spektrum dem des Dichlormaleinsäureanhydrids sehr ähnlich sein sollte. Gegen **13** spricht auch das NQR-Spektrum, das im Bereich von ~38 MHz zwei Vinylchloratome anzeigt und im ganzen zu komplex ist, um mit einer so symmetrischen Struktur vereinbar zu sein⁹⁾.



Zur weiteren Charakterisierung der Säure **5** wurden über das Chlorid **14a** die Säureamide **14b, c** und der Methylester **14d** dargestellt. Das in der Friedel-Crafts-Reaktion mit Benzol gebildete Keton **14e** cyclisiert unter AlCl_3 -Katalyse bei 110° zu dem Indenonderivat **15**, dem bekannten Verhalten des Trichlorvinyl-phenyl-ketons entsprechend¹⁰⁾. Interesse bestand an der Synthese des Aldehyds **14f**, da dieser seiner Konstitution nach zu der am β,β -Dichloracrolein und Trichloracrolein aufgefundenen 1.3-Propenon-Umlagerung¹¹⁾ befähigt sein könnte. Die Reduktion von **14a** mit Lithiumalanat bei -70° lieferte nur das Carbinol **14g**. Bei der analogen Reduktion des Aziridids **14h** entstand ein Gemisch von **14g** und **14f**, das

⁵⁾ J. S. Newcomer und E. T. McBee, J. Amer. chem. Soc. **71**, 946 (1949).

⁶⁾ A. Roedig und R. Kloss, Liebigs Ann. Chem. **612**, 1 (1958).

⁷⁾ A. Roedig und R. Kohlaupt, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 1107.

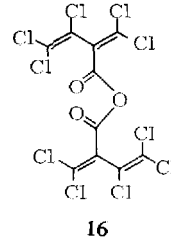
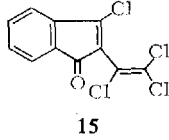
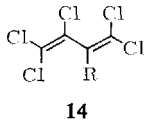
⁸⁾ A. Roedig und W. Wenzel, Chem. Ber. **102**, 3127 (1969); Liebigs Ann. Chem. **728**, 1 (1969); A. Roedig, B. Heinrich, W. Krieger und M. Schlosser, ebenda **733**, 105 (1970).

⁹⁾ Für die Aufnahme und Interpretation des NQR-Spektrums danken wir Prof. Dr. R. West und Dr. R. M. Smith, Madison (Wisconsin/USA).

¹⁰⁾ J. Bösesken und P. Dujardin, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **32**, 103 (1913); Dissertation W. Eisenmann, Univ. Würzburg 1956.

¹¹⁾ A. Roedig, B. Heinrich und D. Kubin, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

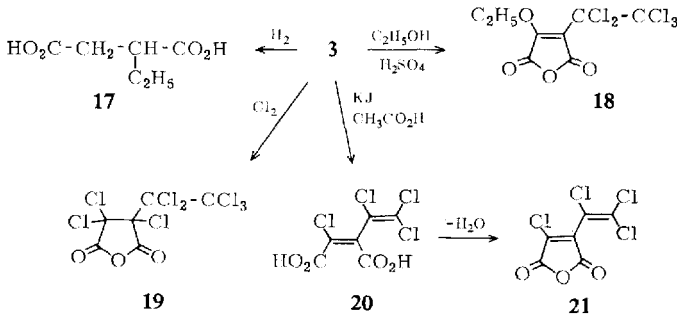
durch Oxydation mit Chromsäure-tert.-butylester zu **14f** vereinheitlicht wurde. **14f** zersetzt sich bei der Hochvakuumdestillation nahezu vollständig und ist daher zu den beabsichtigten Umlagerungsversuchen ungeeignet.



	R		R
14a	COCl	14e	COC ₆ H ₅
b	CONH ₂	f	CHO
c	CONHC ₆ H ₅	g	CH ₂ OH
d	CO ₂ CH ₃	h	CO-N \square

Die Säure **5** anhydriert bei 150–200° zu **16**, das leicht auch aus dem Na-Salz von **5** und **14a** entsteht. Die Lage der C=O-Banden im IR-Spektrum (in KBr) (1805 bzw. 1727/cm) zeigt ein offenkettiges Anhydrid an.

Das Grundgerüst des zweiten Isomeren (Schmp. 146°), dem wir die Struktur **3** zuordnen, ist durch reduktive Enthalogenerierung mit Raney-Nickel-Aluminium-Legierung¹²⁾ in Form der Äthylbernsteinsäure (**17**)¹³⁾ einwandfrei zu erfassen.



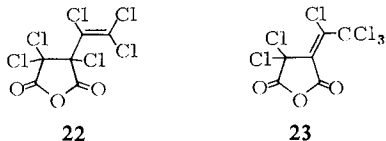
3 löst sich in 10proz. Natronlauge. Beim Ansäuern der Lösung wird aber nicht die freie Säure, sondern wie bei **7** das Anhydrid zurückgebildet. Es gelingt auch nicht, **3** in einen Ester überzuführen. Mit Äthanol und konz. Schwefelsäure wird lediglich ein Chloratom gegen eine Äthoxygruppe ausgetauscht, vermutlich unter Bildung von **18**. Die Doppelbindung in **3** läßt sich durch Chlorierung zu **19** nachweisen. Die Lage der C=O-Banden im IR-Spektrum von **19** (1898 und 1821/cm in KBr) bestätigt die Erhaltung des Fünfringes.

Bemerkenswert ist, daß es uns bisher mit keiner Dechlorierungsmethode gelang, eine weitere Doppelbindung in **3** einzuführen. Wohl aber läßt sich mit Kaliumjodid-Eisessig zusätzlich zur Dechlorierung eine Ringaufspaltung herbeiführen, aus der als einziges Reaktionsprodukt die Perchlor-vinylmaleinsäure (**20**) hervorgeht. Die *cis*-Konfiguration der Säure **20** wird zusätzlich durch ihre leichte Anhydrierung zu **21** belegt.

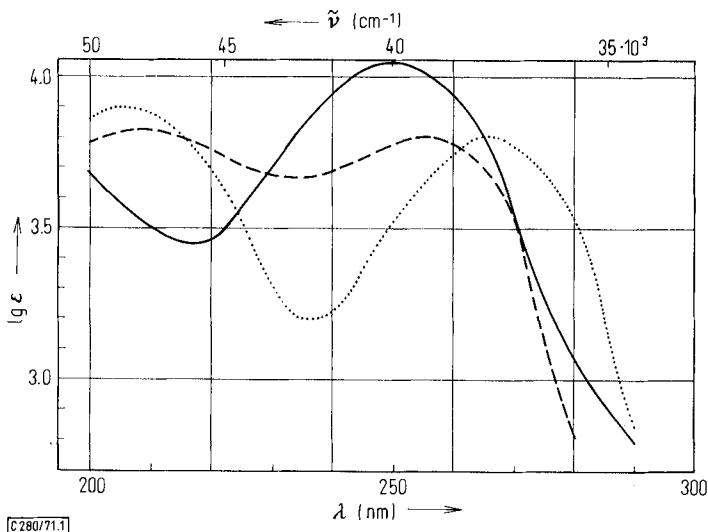
¹²⁾ E. Schwenk, D. Papa und H. Ginsberg, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **15**, 576 (1943).

¹³⁾ G. Polko, Liebigs Ann. Chem. **242**, 114 (1887).

Mit den bisher angeführten Reaktionen des Anhydrids **3** ist dessen Struktur gegenüber den Alternativformeln **22** und **23** noch nicht genügend abgesichert.



Eine Entscheidung ist aber auf Grund des UV-Spektrums (Abbild.) möglich. Es zeigt zwei Maxima ungefähr gleicher Intensität (λ_{\max_1} 209 nm, $\lg \epsilon = 3.83$, und λ_{\max_2} 256 nm, $\lg \epsilon = 3.81$) und ist gut mit dem des Dichlormaleinsäureanhydrids (λ_{\max_1} 206 nm, $\lg \epsilon = 3.90$, und λ_{\max_2} 267 nm, $\lg \epsilon = 3.79$) vergleichbar. **22** sollte sehr kurzwellig absorbieren und **23** sollte im Spektrentypus mit **3** übereinstimmen.



Abbild. UV-Spektren in $4.5 \cdot 10^{-5}$ m n-Heptanlösung.
2 ———, **3** - - - -, Dichlormaleinsäureanhydrid ·····

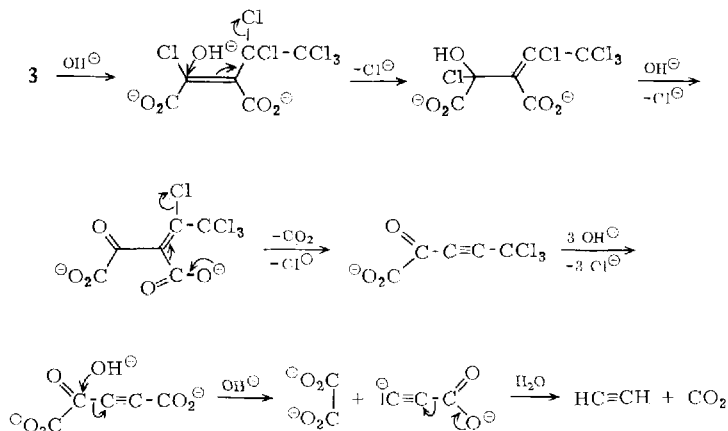
22 wird zusätzlich durch das Massenspektrum ausgeschlossen, in dem ein Spaltstück mit der Massenzahl 117 einer Trichlormethylgruppe auftaucht.

Das Ergebnis des Alkaliabbaus ist sowohl mit **3** als auch mit **23** vereinbar. Nach kurzem Erwärmen des Anhydrids mit 20proz. Natronlauge sind als Spaltprodukte 1 Mol Oxalsäure, 1 Mol Acetylen und 2 Mol Kohlendioxid nachweisbar. Wir nehmen an, daß der Abbau durch einen Basenangriff auf das Allylsystem des Dianions von **3** in einer S_N2' -Reaktion eingeleitet wird und über eine alkinbildende 1.5-Fragmentierung durch weitere Hydrolyse, Säurespaltung und Decarboxylierung entsprechend dem folgenden Schema verläuft.

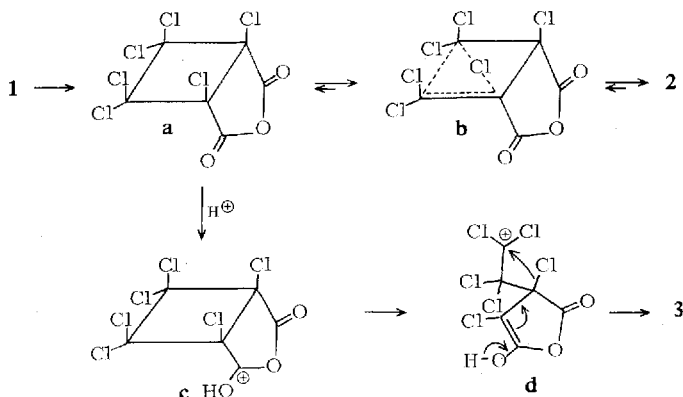
Der letzte Schritt der Reaktionsfolge, nämlich die Decarboxylierung der Propiolsäure in alkalischem Medium ist erwiesen¹⁴⁾. Die Alkalibehandlung von **23** sollte

¹⁴⁾ E. Baudrowski, Ber. dtsh. chem. Ges. **15**, 2701 (1882).

durch 1.5-Fragmentierung des Dianions das unter den Reaktionsbedingungen stabile Anion der Perchlor-pentadien-(1.3)-säure-(5) (**12**)⁵ ergeben.



Was nun die Umlagerung von **1** in **2** und **3** anbetrifft, so erscheint uns die folgende Interpretation des Reaktionsablaufes denkbar, die auf einer primären 2 + 2-Cycloaddition von **1** zu einem intermediär auftretenden Cyclobutanderivat **a** basiert.



Thermische 2 + 2-Cycloadditionen sind bei Perfluor- und Polyfluorchlorolefinen bestens bekannt¹⁵. Auch für die Aufspaltung des Vierringes zu Buten-(1)-Derivaten unter transannularer 1.3-Verschiebung eines Substituenten (**a** → **b** → **2**) gibt es Beispiele¹⁶. Die säurekatalysierte Ringöffnung zu dem thermodynamisch stabileren **3** wird über **c** und **d** verständlich, zumal Modellbetrachtungen eine sehr günstige räumliche Konstellation von wanderndem Cl und Carbonium-C in **d** erkennen lassen.

Die Arbeit wurde durch Beihilfen der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und des *Fonds der Chemie* unterstützt, wofür wir bestens danken. Herrn Prof. Dr. G. Märkl danken wir für wertvolle Diskussionsbeiträge.

¹⁵ W. R. Cullen und P. Singh, *Canad. J. Chem.* **41**, 2397 (1963); P. D. Bartlett, L. K. Montgomery und B. Seidel, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 616 (1964).

¹⁶ R. H. Hasek, R. D. Clark und J. H. Chaudet, *J. org. Chemistry* **26**, 3130 (1960).

Beschreibung der Versuche

Perchlor- α -methyl-itaconsäureanhydrid (2)

a) Aus Trichloracrylsäure und Trichloracrylsäurechlorid: 13.2 g (75 mMol) Trichloracrylsäure und 14.5 g (75 mMol) Trichloracrylsäurechlorid werden unter Feuchtigkeitsausschluß 24 Stdn. auf 180° erhitzt. Das braune Rohprodukt liefert bei der Destillation 12.6 g (46%) eines gelben Öls vom Sdp.₁₅ 168–172°, das bei Raumtemperatur erstarrt. Farblose Kristalle vom Schmp. 83° (aus Benzin 90/110°).

$C_6Cl_6O_3$ (332.8) Ber. C 21.65 H 0.00 Cl 63.92 Gef. C 21.71 H 0.00 Cl 64.90

b) Aus Trichloracrylsäureanhydrid (1)¹⁷⁾: 5 g (15 mMol) **1** werden unter Feuchtigkeitsausschluß 5 Stdn. auf 180° erhitzt. Das braune Öl erstarrt beim Erkalten. Rohausb. 3.8 g (75%). Farblose Kristalle vom Schmp. 83° (aus Benzin 90/110°).

Perchlor-äthylmaleinsäureanhydrid (3)

a) Aus Trichloracrylsäureanhydrid (**1**): 15 g **1** werden mit 0.5 ccm konz. Schwefelsäure 15 Stdn. auf 240° erhitzt. Die anschließende Destillation liefert 9.2 g (61%) eines farblosen Öls vom Sdp.₁₂ 165–168°, das in der Kälte erstarrt. Schmp. 146° (aus Benzin 90/110°).

$C_6Cl_6O_3$ (332.8) Ber. C 21.65 H 0.00 Cl 63.92 Gef. C 21.65 H 0.18 Cl 63.82

b) Aus Perchlor- α -methyl-itaconsäureanhydrid (**2**): 8 g **2** werden mit 0.2 ccm konz. Schwefelsäure 20 Stdn. auf 240° erhitzt. Durch Destillation und Umkristallisation aus Benzin (90/110°) wie zuvor erhält man 3.5 g (44%) farblose Kristalle vom Schmp. 146°.

Perchlor-2,3-dimethyl-bernsteinsäureanhydrid (**7**): 5 g (15 mMol) **2** werden mit 15 g flüssigem Chlor im Bombenrohr 14 Tage am Tageslicht stehengelassen. Nach dem Vertreiben des überschüssigen Chlors bleiben 4.3 g (71%) eines farblosen Öls zurück, das bei 0° nach Zugabe von Petroläther kristallisiert. Schmp. 96–97° (aus Petroläther).

$C_6Cl_8O_3$ (403.7) Ber. C 17.85 H 0.00 Cl 70.26 Gef. C 17.76 H 0.00 Cl 69.29

Perchlor-fulgensäureanhydrid (4)

a) Durch Dechlorierung von **2**: 10 g (30 mMol) **2** werden in 150 ccm absol. Äther mit 5 g Aluminiumspänen und 9 g wasserfreiem $AlCl_3$ 72 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man dekantiert vom überschüssigen Aluminium ab, gießt die Lösung auf Eis und verd. Schwefelsäure, äthert aus, trocknet über Calciumchlorid und erhält nach dem Abziehen des Äthers i. Vak. 7.6 g (97%) Rohprodukt. Farblose Nadeln vom Schmp. 121°, nach Umkristallisation aus Benzin (90/110°) und Sublimation unter 0.01 Torr bei 80° Badtemp. Schmp. 119–120°⁴⁾.

$C_6Cl_4O_3$ (261.9) Ber. C 27.51 H 0.00 Cl 54.15 Gef. C 27.54 H 0.20 Cl 54.47

b) Durch Dechlorierung von **7**: 1.4 g **7** und 2.2 g Natriumjodid werden unter Feuchtigkeitsausschluß in 60 ccm absol. Aceton 70 Stdn. auf 50° erhitzt. Nach dem Abdampfen des Acetons i. Vak. wird in Äther aufgenommen und das gebildete Jod mit Natriumthiosulfatlösung entfernt. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers i. Vak. bleiben 640 mg (72%) **4** zurück. Schmp. 121° (aus Benzin 90/110°).

Perchlor-fulgensäure (**6**): 500 mg **4** werden mit 10 ccm gesättigter Natriumcarbonat-Lösung 15 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Salzsäure angesäuert, ausgeäthert und über Natriumsulfat getrocknet. Aus der Ätherlösung isoliert man 420 mg (79%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 212°⁴⁾.

¹⁷⁾ P. Fritsch, Liebigs Ann. Chem. **297**, 317 (1897).

Pentachlorbutadien-(1.3)-carbonsäure-(2) (**5**): 3 g **2** werden mit 10 ccm 15proz. *Natriumcarbonat*-Lösung 40 Min. zum Sieden erhitzt. Durch Ansäuern mit verd. Schwefelsäure und Ausäthern gewinnt man 2.3 g (94%) farblose Kristalle vom Schmp. 95° (aus Petroläther).

$C_5HCl_5O_2$ (270.3) Ber. C 22.21 H 0.37 Cl 65.57 Gef. C 22.32 H 0.41 Cl 66.52

Chlorolyse der Säure 5: 5.4 g **5** werden im Bombenrohr mit 20 ccm *flüssigem Chlor* 3 Wochen am Tageslicht aufbewahrt. Nach dem Vertreiben des überschüssigen Chlors bleiben 6.5 g farblose, unscharf schmelzende Kristalle zurück. Durch Sublimation unter 14 Torr (Badtemp. 40°) lassen sich 2.7 g (57%) *Hexachloräthan* (**8**) vom Schmp. 185° abtrennen. Es bleiben 3.4 g (69%) *Perchlorpropionsäure* (**9**)¹⁸⁾ vom Schmp. 208–211° (IR: C=O 1736/cm) zurück.

Decarboxylierung der Säure 5: 450 mg **5** werden in 3 ccm *Dimethylformamid* 12 Stdn. auf 90° erhitzt. Man extrahiert mit Äther, wäscht die ätherische Phase mit NaHCO₃-Lösung und Wasser aus und trocknet sie über Calciumchlorid. Beim Verdampfen des Äthers i. Vak. bleiben 283 mg (75%) *2H-Pentachlor-butadien-(1.3)* (**10**)⁶⁾ zurück. IR: C=C 1603 und 1580/cm.

Fragmentierung der Säure 5: 500 mg **5** werden in 5 ccm *Dimethylformamid* mit 100 mg *Natriumcarbonat* 36 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Man verdünnt mit Wasser und arbeitet wie zuvor auf. Ausb. 285 mg (81%) farbloses, flüssiges *Perchlorbutenin* (**11**). IR: C=C 2212/cm⁷⁾.

Pentachlorbutadien-(1.3)-carbonsäure-(2)-chlorid (**14a**): 7.1 g **5** werden mit 6 g PCl₅ unter Feuchtigkeitsausschluß 20 Min. auf 120° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Phosphoroxychlorids unter 760 Torr gehen 7.6 g (89%) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 118 bis 119° über; n_D^{20} 1.5643.

C_5Cl_6O (288.8) Ber. C 20.79 H 0.00 Cl 73.66 Gef. C 20.70 H 0.00 Cl 73.29

Pentachlorbutadien-(1.3)-carbonsäure-(2)-amid (**14b**): Durch 1stdg. Einleiten von trockenem *Ammoniakgas* in die Lösung von 3 g **14a** in 15 ccm absol. Äther nach üblicher Aufarbeitung. Rohausb. 2.2 g (78%) farblose Kristalle vom Schmp. 70–71° (aus Benzin 90/110°).

$C_5H_2Cl_5NO$ (269.3) Ber. C 22.29 H 0.75 Cl 65.81 Gef. C 22.51 H 0.81 Cl 66.22

Pentachlorbutadien-(1.3)-carbonsäure-(2)-anilid (**14c**): 4.3 g **14a** in 50 ccm absol. CCl₄ werden mit 3 g frisch dest. *Anilin* 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Ansäuern mit 2*n* HCl wird die organische Phase mit Wasser gewaschen und getrocknet. Beim Eindampfen i. Vak. bleiben 4.9 g (94%) farblose Kristalle zurück. Schmp. 135° (aus wäbr. Äthanol).

$C_{11}H_6Cl_5NO$ (345.4) Ber. C 38.25 H 1.75 Cl 51.31 N 4.05
Gef. C 38.55 H 2.22 Cl 51.14 N 4.39

Pentachlorbutadien-(1.3)-carbonsäure-(2)-methylester (**14d**): 6.7 g **14a** werden unter Rühren in 20 g *Methanol* eingetropt. Anschließend wird noch 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Die Destillation liefert 5.7 g (87%) eines farblosen Öls vom Sdp.₁₂ 120°; n_D^{20} 1.5403.

$C_6H_3Cl_5O_2$ (284.3) Ber. C 25.34 H 1.06 Cl 62.34 Gef. C 25.47 H 1.13 Cl 61.80

2-Benzoyl-pentachlorbutadien-(1.3) (**14e**): 9.3 g (70 mMol) *wasserfreies AlCl₃* werden in 250 ccm absol. *Benzol* unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren bei 0° allmählich mit 18 g (62 mMol) **14a** versetzt. Nach 30stdg. Rühren bei 20° wird auf Eis und verd. Schwefelsäure gegossen und die Benzollösung über Calciumchlorid getrocknet. Ausb. 18.7 g (91%) eines gelblichen Öls vom Sdp._{0.05} 145–146°; n_D^{20} 1.6022.

$C_{11}H_5Cl_5O$ (330.4) Ber. C 39.98 H 1.52 Cl 53.64 Gef. C 40.48 H 1.64 Cl 54.09

¹⁸⁾ J. Böeseke, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **46**, 821 (1927).

3-Chlor-2-trichlorvinyl-indenon-(1) (**15**): 5 g (15 mMol) **14e** werden mit 1.9 g (15 mMol) wasserfreiem $AlCl_3$ innerhalb von 1 Stde. allmählich auf 110° erhitzt und weitere 3 Stdn. bei dieser Temperatur belassen. Man verdünnt mit Benzol, gießt auf Eis und verd. Salzsäure und trocknet die Benzollösung über Calciumchlorid. Aus der Lösung werden durch Eindampfen 3.9 g (87%) orangefarbene Nadelchen vom Schmp. 141° (aus Äthanol) isoliert.

$C_{11}H_4Cl_4O$ (293.9) Ber. C 44.95 H 1.37 Cl 48.24 Gef. C 45.17 H 1.73 Cl 48.34

2-Hydroxymethyl-pentachlorbutadien-(1.3) (**14g**): Zu 14.4 g (50 mMol) **14a** in 150 ccm absol. Äther wird eine Aufschlammung von 1 g (25 mMol) $LiAlH_4$ in 50 ccm absol. Äther bei -70° getropft. Man rührt noch 2 Stdn. bei -70° , läßt die Temperatur auf 0° ansteigen und fügt 10 ccm Wasser und 30 ccm verd. Schwefelsäure zu. Nach dem Auswaschen der Ätherlösung mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat lassen sich 9.8 g (76%) eines farblosen Öls vom Sdp._{0.4} $88-89^\circ$ isolieren; n_D^{20} 1.5570.

$C_5H_3Cl_5O$ (256.3) Ber. C 23.43 H 1.18 Cl 69.15 Gef. C 23.65 H 1.53 Cl 68.95

2-Formyl-pentachlorbutadien-(1.3) (**14f**): Zu 2.2 g (50 mMol) Äthylenimin und 5 g (50 mMol) Triäthylamin in 100 ccm absol. Äther werden bei -10° unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 14.5 g (50 mMol) **14a** getropft. Nach 15 Stdn. bei Raumtemperatur wird eine Aufschlammung von 0.9 g (25 mMol) $LiAlH_4$ in 30 ccm absol. Äther langsam bei -70° eingetropft. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 9.2 g einer Mischung von **14f** und **14g** in Form eines braunen Öls. Dieses Öl wird mit 60 ccm *Chromsäure-tert.-butylester-Lösung*¹⁹⁾ 15 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Neutralisation mit 5proz. $NaHCO_3$ -Lösung wird die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Bei der Destillation unter 0.05 Torr verharzt der *Aldehyd 14f* größtenteils.

2.4-Dinitrophenylhydrazon von 14f: Aus 0.25 g des rohen Destillates in 5 ccm Äthanol mit 0.2 g *2.4-Dinitrophenylhydrazin* in 10 ccm 15proz. Perchlorsäure bei 20° . 310 mg (71%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 162° (aus Äthanol).

$C_{11}H_5Cl_5N_4O_4$ (434.4) Ber. C 30.41 H 1.16 Cl 40.81 N 12.89
Gef. C 30.68 H 1.08 Cl 40.85 N 12.63

Pentachlorbutadien-(1.3)-carbonsäure-(2)-anhydrid (16): 1.4 g (5 mMol) *Natriumsalz der Säure 5* und 1.45 g (5 mMol) *Säurechlorid 14a* werden 24 Stdn. in 30 ccm siedendem absol. Äther gerührt. Nach dem Abfiltrieren des Natriumchlorids und Entfernen des Äthers i. Vak. bleiben 1.95 g (75%) farblose Nadelchen vom Schmp. $116-117^\circ$ (aus Benzin $90/110^\circ$) zurück.

$C_{10}Cl_{10}O_3$ (522.6) Ber. C 22.98 H 0.00 Cl 67.84

Gef. C 23.20 H 0.00 Cl 68.28 Mol.-Gew. 528 (kryoskop. in Benzol)

Reduktive Enthalogenerung des Anhydrids 3: 20 g **3** werden in 600 ccm 10proz. Natronlauge gelöst und unter Eiskühlung mit zunächst 30 g nicht ausgelaugter *Raney-Nickel-Aluminium-Legierung* so versetzt, daß die Temperatur auf $40-50^\circ$ gehalten wird. Dann gibt man weitere 30 g Legierung zu, wobei man die Temperatur auf $85-90^\circ$ ansteigen läßt. Man rührt noch 40 Min. weiter, saugt vom pyrophoren Nickel ab und säuert mit konz. Salzsäure an. Man äthert aus und trocknet die Ätherlösung über Natriumsulfat. Beim Eindampfen i. Vak. bleiben 6.1 g (78%) rohe *Äthylbernsteinsäure (17)* zurück. Farblose Kristalle vom Schmp. 98° (aus Äther/Benzin). Der Schmp. und das IR-Spektrum ($C=O$ 1736 und 1698/cm) stimmt mit dem einer nach Lit.¹³⁾ dargestellten Probe überein.

Äthoxy-pentachloräthyl-maleinsäureanhydrid (18): 1 g **3** wird mit 20 ccm Äthanol und 0.5 ccm konz. Schwefelsäure 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich 0.76 g (74%)

¹⁹⁾ R. V. Oppenauer und H. Oberrauch, An. Assoc. quim. argent. 37, 246 (1949), C. A. 44, 3871 (1950).

farblose Kristalle ab, die mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Benzin (90/110°) umkristallisiert werden. Schmp. 115°.

$C_8H_5Cl_3O_4$ (342.4) Ber. C 28.06 H 1.47 Cl 51.77 Gef. C 28.22 H 1.59 Cl 52.07

Perchlor-äthylbernsteinsäureanhydrid (19): 6 g **3** werden mit 20 ccm flüssigem Chlor 4 Wochen im Bombenrohr am Tageslicht aufbewahrt. Nach dem Vertreiben des überschüssigen Chlors bleiben 5.2 g (67%) eines farblosen, allmählich kristallisierenden Öls zurück. Schmp. 97° (aus Benzin 90/110°).

$C_6Cl_8O_3$ (403.7) Ber. C 17.85 H 0.00 Cl 70.26 Gef. C 17.89 H 0.00 Cl 70.03

Perchlor-vinylmaleinsäure (20): 3.3 g **3** werden mit 3 g Kaliumjodid und 30 ccm Eisessig 48 Stdn. auf 90° erhitzt. Nach dem Abziehen des Eisessigs i. Vak. nimmt man mit Äther auf, schüttelt die ätherische Phase mit Natriumthiosulfatlösung und trocknet über Natriumsulfat. Man erhält 2.3 g eines dunklen Öls, das beim Anreiben kristallisiert. Rohausb. 1.8 g (64%) farblose Kristalle vom Schmp. 115–116° (aus Äther/Benzin).

$C_6H_2Cl_4O_4$ (279.9) Ber. C 25.75 H 0.72 Cl 50.67 Gef. C 25.64 H 1.10 Cl 50.28

Perchlor-vinylmaleinsäureanhydrid (21): 300 mg **20** werden mit 10 ccm Acetylchlorid 1 Stde. unter Feuchtigkeitsausschluß zum Sieden erhitzt. Beim Abziehen des Acetylchlorids i. Vak. bleiben 245 mg (93%) farblose Kristalle zurück. Schmp. 119°, nach Umkristallisation aus Benzin (90/110°) und Sublimation unter 14 Torr bei 90° Badtemp.

$C_6Cl_4O_3$ (261.9) Ber. C 27.51 H 0.00 Cl 54.15 Gef. C 27.38 H 0.00 Cl 54.04

Alkaliabbau des Anhydrids 3

a) *Isolierung der Oxalsäure*: 1 g **3** wird mit 20 ccm 20proz. Natronlauge 10 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Ansäuern mit verd. HCl entweicht CO_2 in Strömen. Die wäßrige Lösung wird unter 12 Torr zur Trockne eingedampft und der feste Rückstand kontinuierlich mit Äther extrahiert. Auf diese Weise werden 220 mg (81%) Oxalsäure abgetrennt. Reinigung durch Sublimation unter 0.01 Torr bei 80° Badtemp., Schmp. 188°.

b) *Bestimmung von Acetylen und CO_2* : 300 mg **3** werden mit 10 ccm 20proz. Natronlauge auf 90° erwärmt, wobei das gebildete Acetylen im N_2 -Strom in 3 Vorlagen mit Plosvayscher Lösung übergetrieben wird. Das Kupferacetylid wird durch saure Eisen(III)-salz-Lösung zersetzt und das Eisen(II)-Salz mit 0.1 n $KMnO_4$ -Lösung titriert²⁰⁾. Ber. 23.4 mg Acetylen; gef. 19.2 mg, entspr. 82%.

Die alkalische Lösung wird mit verd. Salzsäure angesäuert und das CO_2 im N_2 -Strom in 0.1 n NaOH aufgefangen. Ber. 79.2 mg CO_2 ; gef. 74.4 mg, entspr. 94%.

²⁰⁾ H. Roth in *Houben-Weyl*, Methoden der Organischen Chemie, Bd. II, S. 314, Verlag G. Thieme, Stuttgart 1953.