

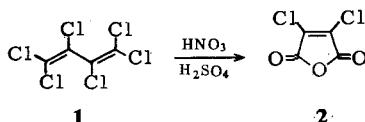
Notiz zur Darstellung von Dichlormaleinsäureanhydrid aus Hexachlorbutadien

Manfred Försch und Alfred Roedig*

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, Landwehr
Eingegangen am 11. Dezember 1972

Dichlormaleinsäureanhydrid (**2**), als Komponente schwer entflammbarer Polyesterharze von technischem Interesse, ist bisher nur durch katalytische Hochtemperaturchlorierung von Maleinsäureanhydrid gut zugänglich¹⁾. Seine Darstellung aus Hexachlorbutadien (**1**), einem Nebenprodukt der technischen Chlorierung von Kohlenwasserstoffen, das in größeren Mengen anfällt und anscheinend bislang wirtschaftlich nicht genügend ausnutzbar war, ist mehrfach beschrieben worden. Ausgehend von dem aus **1** mit Natriumäthylat erhältlichen 1-Äthoxypentachlorbutadien²⁾ gelingt die Umwandlung in **2** durch katalytische Cyclisierung mit Eisen bei 160–180° zum Perchlorcyclobutenon und SO₃-Behandlung desselben mit 41% Ausb. in der letzten Stufe³⁾. Bei der Oxidation von **1** mit Sauerstoff bei 165–180° entsteht **2** lediglich als Beiprodukt (1%)⁴⁾.

Nach *Fruwirth* soll **1** gegen Säuren beständig sein⁵⁾. Wir fanden nun, daß sich **1** mit rauchender Salpetersäure bei 130° und Nachbehandlung mit konz. Schwefelsäure bei 170° in guter Ausbeute direkt in **2** überführen läßt.



Die Reaktion ist für endständig dichlorsubstituierte Polychlorpolyene nicht unbedingt typisch. Zwar werden *cis*- und *trans*-3,4-Di-H-hexachlor-1,3,5-hexatrien von rauchender Salpetersäure in analoger Weise zu α, α' -Dichlormuconsäure oxidiert⁶⁾. *cis*- und *trans*-Perchlor-1,3,5-hexatrien werden aber unter den gleichen Bedingungen nach vorangegangener Cyclisierung zum Perchlor-3-methylen-1-cyclopenten ebenfalls zu Dichlormaleinsäure abgebaut⁷⁾.

Experimenteller Teil

20 g (77 mmol) **1** werden mit 40 ml rauchender Salpetersäure (*d* 1.495) in einem Kolben mit Rückflußkühler und Ableitungsrohr für die nitrosen Gase unter Rühren auf 90° erhitzt. Im Verlaufe von 40 h wird die Temp. allmählich auf 130° gesteigert. Nach Zugabe von 20 ml konz. Schwefelsäure wird weitere 2 h auf 170° erhitzt, wobei nur wenig **2** in den Kolbenhals

¹⁾ N. R. Eldred und D. M. Young, J. Am. Chem. Soc. **75**, 4338 (1953); Y. A. Baskakov und N. N. Mel'nikow, Zhur. Obshechi Khim. **24**, 1216 (1954) [C. A. **49**, 12484 (1955)].

²⁾ A. Roedig und P. Bernemann, Liebigs Ann. Chem. **600**, 1 (1956).

³⁾ G. Maahs, Liebigs Ann. Chem. **686**, 55 (1965).

⁴⁾ Hooker Chemical Corporation, Niagara Falls, N. Y. (Erf. E. D. Weil), US-Pat. 3007790 vom 7. 11. 61 [C. A. **57**, 7111 (1962)].

⁵⁾ O. Fruwirth, Ber. Deut. Chem. Ges. **74**, 1700 (1941).

⁶⁾ A. Roedig und K. Kiepert, Liebigs Ann. Chem. **593**, 55 (1955); Chem. Ber. **88**, 733 (1955).

⁷⁾ A. Roedig, G. Voss und E. Kuchinke, Liebigs Ann. Chem. **580**, 24 (1953).

sublimiert. Nach dem Erkalten wird der Kristallbrei scharf abgesaugt und i. Vak. über P_4O_{10} von Wasserspuren befreit. Durch einmalige Sublimation unter 12 Torr bei 90° Badtemp., wobei etwas H_2SO_4 zurückbleibt, erhält man 9 g (70%) **2**. Farblose Kristalle vom Schmp. $117-118^\circ$, Lit.-Schmp. $119-120^\circ$ ⁸⁾. Aus der schwefelsauren Mutterlauge lassen sich durch Extraktion mit Äther nach Sublimation wie zuvor weitere 1.3 g (11%) **2** gewinnen.

Anm. b. d. Korr. (26. 2. 73): Dichlormaleinsäureanhydrid ist aus Maleinsäureanhydrid auch mit Thionylchlorid in Pyridin gut zugänglich, H. M. Relles, J. Org. Chem. **37**, 3630 (1972).

⁸⁾ E. Kauder, J. Prakt. Chem. **31**, 4 (1885).

[443/72]

© Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1973 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: H. Both, Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 694 Weinheim, Pappelallee 3, Postfach 129/149 — Telefon (06201) 4031, Telex 465516 vchwh d. Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind. — Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. — All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form — by photoprint, microfilm, or any other means — nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. — Preis jährlich DM 480.— zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 50.— (In diesen Preisen sind 5.5% Mehrwertsteuer enthalten.) Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40-42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Abbestellungen nur bis spätestens 8 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres, Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. —

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.

Erscheint monatlich. — Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Hemsbach/Bergstr.