

Polyhalogenierte Bicyclo[4.2.0]octa-1,5,7-triene, V<sup>1)</sup>

## Aromatisierende nucleophile Substitutionen mit aliphatischen Aminen und Ammoniak

Alfred Roedig\*, Gerhard Bonse, Rudolf Helm, Rainer Ganns und Ute Kühnel

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, Am Hubland

Eingegangen am 10. Dezember 1973

Die bicyclische Perchlorverbindung **1** liefert mit primären aliphatischen Aminen die Diimine **3a–d**. Mit Äthylenimin lassen sich vier Aziridinreste unter Bildung von **4** einführen. Offenkettige sekundäre Amine spalten dagegen den Cyclobutenring und liefern *o*-dichlormethyl-substituierte Benzamide **6**. Hierbei wechselt ein Halogenatom seinen Platz am Vierring, wie die Umwandlung der Bromverbindung **16** in das Amid **17** veranschaulicht. Auch durch Ammoniak erfährt **1** eine Ringöffnung. Dabei wird ein C-Atom als Formamid abgespalten und das Benzonitril **18c** gebildet. Durch Variation der Reaktionsbedingungen ist das Diimin **3f** faßbar, das ebenso wie **3a–d** mit Basen in **18c** übergeführt werden kann. Mögliche Mechanismen für die Ringspaltung von **1** werden diskutiert.

**Polyhalogenated Bicyclo[4.2.0]octa-1,5,7-trienes, V<sup>1)</sup>**

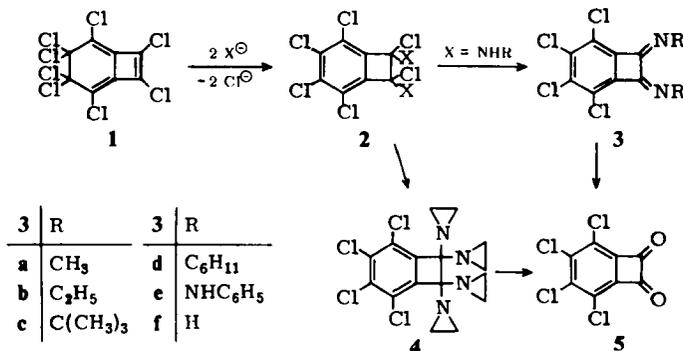
### Aromatizing Nucleophilic Substitutions with Aliphatic Amines and Ammonia

The bicyclic perchloro compound **1** reacts with primary aliphatic amines to yield the diimines **3a–d**. With ethylene imine four aziridino groups are introduced to form **4**, while open-chained secondary amines effect cleavage of the four-membered ring to yield *o*-dichloromethyl-substituted benzamides **6**. In this reaction a halogen atom is transferred from one position to the other within the cyclobutene system, as demonstrated by the conversion of the bromo compound **16** to the amide **17**. Ammonia, too, causes ring opening of **1**, but the reaction is connected with loss of one carbon atom to give the benzonitrile **18c** and formamide. Under special conditions the diimine **3f** is obtained from **1** and ammonia, which may be transformed as well as **3a–d** into **18c** by bases. Possible mechanisms for the ring cleavage reactions of **1** are discussed.

In der vorhergehenden Mitteilung dieser Reihe<sup>1)</sup> wurde über nucleophile Substitutionen am Perchlorbicyclo[4.2.0]octa-1,5,7-trien (**1**) berichtet, bei denen der Vierring die eintretenden Substituenten unter Aromatisierung des Sechsrings und Abspaltung von zwei Cl<sup>o</sup> zu den Benzocyclobutenderivaten **2** aufnimmt. Dieser Reaktionsablauf, für den ein Mechanismus vorgeschlagen wurde, der die in einigen Fällen beobachtete Stereospezifität berücksichtigt, ist allgemeiner Natur. Häufig werden im Anschluß daran die beiden weiteren Cl-Atome am Vierring von **2** zusätzlich substituiert oder es tritt, wenn X an seinem Haftatom noch über H verfügt, eine zweifache

<sup>1)</sup> IV. Mitteil.: A. Roedig, H. H. Bauer, G. Bonse und R. Ganns, Chem. Ber. 107, 558 (1974).

Dehydrochlorierung ein, aus der dann ein Derivat des Benzocyclobutendions **5** hervorgeht.



Letzteres trifft für die Reaktion mit primären aliphatischen Aminen zu, die spielend leicht bei Raumtemperatur abläuft. Die in 64–77proz. Ausbeute anfallenden kristallinen Diimine **3a–d** wurden zum Konstitutionsbeweis mit Schwefelsäure zu dem bekannten Diketon **5**<sup>2)</sup> hydrolysiert. In das Schema der Diiminbildung reiht sich zwanglos auch die Reaktion von **1** mit Phenylhydrazin zu **3e** ein, über die schon berichtet wurde<sup>2)</sup>.

Vielseitiger ist das Reaktionsverhalten der sekundären aliphatischen Amine. Bei diesen kann sich die Zwischenstufe **2** ( $X = NR_2$ ) nicht durch eine Dehydrochlorierung zum Diimin stabilisieren. Da die Abdissoziation von  $Cl^-$  am Vierring zur Ausbildung eines mesomeriestabilisierten Carbenium-Imonium-Ions führt, sollte der Eintritt von zwei weiteren Aminresten durch Folgereaktionen vom  $S_N1$ -Typ begünstigt sein. Dieser Reaktionsverlauf würde aber bisher nur beim Äthylenimin beobachtet. Die glatte Hydrolyse zu **5** beweist die Struktur des Bisaminals **4**.

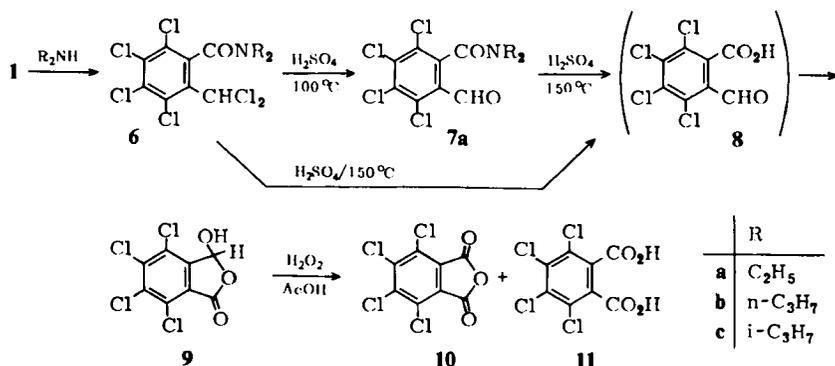
Die IR-Spektren der Verbindungen **3a–d** und **4** (in KBr) zeigen außer C–H- und C=N-Schwingungen in Übereinstimmung mit dem von **2** ( $X = Cl$ )<sup>2)</sup> keine Absorption oberhalb 1400  $cm^{-1}$ . Die für den chlorsubstituierten Benzolkern typische starke Bande von **2** ( $X = Cl$ ) bei 1378  $cm^{-1}$  ist geringfügig nach niedrigeren Frequenzen verschoben.

Offenkettige sekundäre Amine setzen sich mit **1** sehr glatt unter Aufspaltung des Vierringes zu den *o*-dichlormethyl-substituierten Tetrachlorbenzamidin **6** um. Die Konstitution dieser Produkte ergibt sich aus ihren Spektren und aus Abbaureaktionen.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **6a** in CCl<sub>4</sub> (TMS extern) tritt ein scharfes Signal bei  $\delta = 7.33$  ppm im Intensitätsverhältnis 1:10 zu den Signalen der Äthylprotonen auf. Der Vergleich mit Pentachlorbenzalchlorid ( $\delta = 7.27$  ppm) beweist die Anwesenheit einer Dichlormethylgruppe. Von konz. Schwefelsäure wird bei 100°C nur diese angegriffen. Im Produkt, **7a**, ist die Aldehydgruppe durch  $\delta = 10.26$  ppm (CCl<sub>4</sub>, TMS extern) leicht zu erkennen. Bei 150°C wird von konz. Schwefelsäure auch die Säureamidgruppe hydrolysiert, doch wird aus **6a** und aus **7a** an Stelle der Aldehydsäure **8** das Phthalid **9** erhalten, das sich mit Wasserstoffperoxid weiter zu den Phthal säurederivaten **10** und **11** oxidieren läßt<sup>3)</sup>.

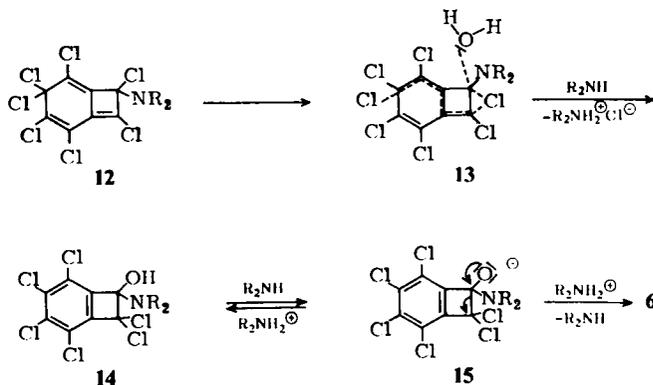
<sup>2)</sup> A. Roedig, G. Bonse, R. Helm und R. Kohlaupt, Chem. Ber. **104**, 3378 (1971).

<sup>3)</sup> Analog Phthalaldehydsäure, siehe A. Rieche und M. Schulz, Chem. Ber. **98**, 3623 (1965).



Von der Phthalaldehydsäure ist durch IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen bekannt, daß sie im festen Zustand und in Lösungen nur in der cyclischen Form des 3-Hydroxyphthalids existiert. In alkalischer Lösung öffnet sich der Ring zum Säureanion, wobei das 3-H-Signal im NMR-Spektrum ( $\delta = 6.75$  ppm) durch das des aldehydischen Protons ( $\delta = 10.15$  ppm) ersetzt wird<sup>4</sup>). Das Tetrachloroderivat **9** verhält sich genauso. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt in CD<sub>3</sub>SOCD<sub>3</sub>/TMS zwei scharfe Signale gleicher Intensität bei  $\delta = 6.43$  (CH) und 8.36 ppm (OH) und in wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung/TMS erwartungsgemäß nur ein Signal bei  $\delta = 11.36$  ppm (CHO). In Aceton/D<sub>2</sub>O verschwindet das OH-Signal, und es tritt nur  $\delta = 6.28$  ppm auf. Dieser Wert stimmt sehr gut mit  $\delta = 6.25$  ppm (in Aceton/D<sub>2</sub>O) für die Mucochloraldehydsäure überein, die in Lösung ebenfalls nur in der Hydroxylactonform vorliegt<sup>5</sup>). Die CO-Bande im IR-Spektrum des 3-Hydroxyphthalids ( $1745\text{ cm}^{-1}$ )<sup>6</sup>) findet sich bei **9** fast ebendort wieder ( $1742\text{ cm}^{-1}$  in KBr).

Die Bildung von **6** aus **1** setzt eine aromatisierende Pentadienylumlagerung der in der primären S<sub>N</sub>2''-Reaktion<sup>1)</sup> gebildeten Zwischenstufe **12** voraus. Diese läßt sich am besten mit einem Übergangszustand **13** erklären, in dem synchron mit dem Aus-



tritt von Cl<sup>-</sup> aus dem Sechsring ein Chloratom seinen Platz am Vierring wechselt und das dann bis zu einem gewissen Grade in der Ausbildung befindliche Carbenium-Ionium vom Wasser angegriffen wird. Für den bevorzugten Solvensangriff

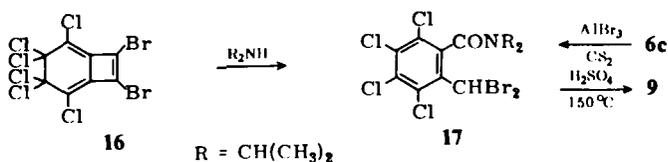
<sup>4</sup>) J. Kagan, J. Org. Chem. **32**, 4060 (1967), dort weitere Literatur.

<sup>5</sup>) N. P. Buu-Hoi, M. Dufour und P. Jacquignon, Bull. Soc. Chim. France **1971**, 2999.

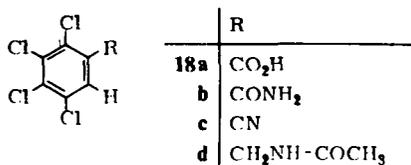
<sup>6</sup>) D. D. Wheeler, D. C. Young und D. S. Erley, J. Org. Chem. **22**, 547 (1957).

(an Stelle einer zweiten Aminmolekel), dürften sterische Gründe maßgebend sein. Das Halbamin **14** ist durch starke  $\pi$ -I-Effekte stabilisiert und acidifiziert, so daß die Deprotonierung zum Anion **15** die durch den Elektronensog der  $\text{CCl}_2$ -Gruppe geförderte Ringöffnung einleitet.

Daß im Verlaufe der Reaktion tatsächlich **13** entsprechend ein Halogenatom am Vierring wandert, beweist die Umsetzung des im Cyclobutenring bromsubstituierten Bicyclus **16**<sup>7)</sup> mit Diisopropylamin, die unter den gleichen Bedingungen zu dem dibrommethyl-substituierten Säureamid **17** führt. **17** ist auch aus der Dichlormethylverbindung **6c** mit Aluminiumbromid erhältlich und geht erwartungsgemäß mit konz. Schwefelsäure bei  $150^\circ\text{C}$  in das Phthalid **9** über.



Noch komplizierter, aber überraschend einheitlich, verläuft die Reaktion von **1** mit Ammoniak bei Raumtemperatur. Die Zusammensetzung  $\text{C}_7\text{HCl}_4\text{N}$  des in 93proz. Ausbeute anfallenden kristallinen Produktes weist auf den Verlust eines C-Atoms von **1** im Laufe der Reaktion hin. Das IR-Spektrum (in KBr) zeigt außer der C-H-Frequenz ( $3021\text{ cm}^{-1}$ ) und zwei dem Aromatenbereich angehörenden Banden bei  $1524$  und  $1570\text{ cm}^{-1}$  noch eine mittelstarke Absorption im Gebiet der Dreifachbindungen bei  $2227\text{ cm}^{-1}$ . Das H-Atom befindet sich dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zufolge mit  $\delta = 7.39$  ppm (in  $\text{CDCl}_3$ , TMS externer Standard) in einem Benzolkern. Die Substanz läßt sich mit Natronlauge zu der bekannten 2,3,4,5-Tetrachlorbenzoesäure (**18a**) und mit Säuren zu deren Amid **18b**<sup>8)</sup> verseifen. Demnach muß das Nitril **18c** vorliegen.



Der Schmp. von **18c** wird in der Literatur<sup>9)</sup> mit  $84^\circ\text{C}$  angegeben, während unser Produkt bei  $131^\circ\text{C}$  schmilzt. Um den Widerspruch zu klären, wurde authentisches **18b** mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  dehydratisiert und dabei das Nitril vom Schmp.  $131^\circ\text{C}$  erhalten. Das Nitril vom Schmp.  $84^\circ\text{C}$  muß also eine andere Konstitution besitzen. Die Nitrilgruppe in **18c** wurde außerdem durch katalytische Hydrierung in Eisessig nachgewiesen, wobei das *N*-Acetylbenzylamin **18d** entstand.

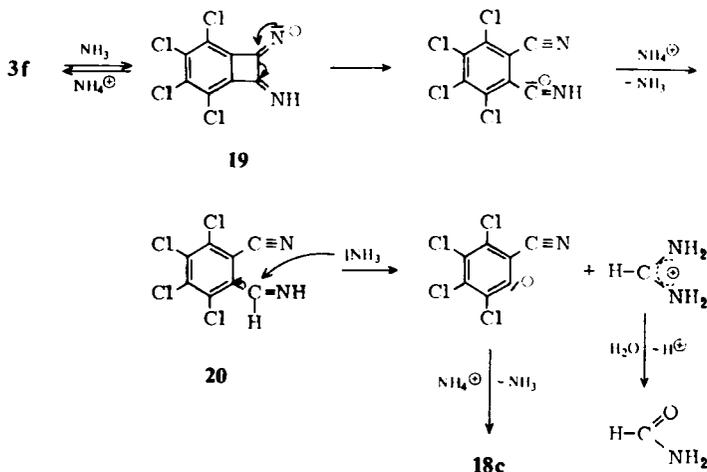
Um die Bildung des Nitrils **18c** aus **1** zu erklären, muß man annehmen, daß die Reaktion wie bei den primären Aminen zunächst normal bis zur Stufe des Diimins

<sup>7)</sup> A. Roedig und V. Kimmel, Liebigs Ann. Chem. **755**, 122 (1972).

<sup>8)</sup> B. W. Nordlander und W. E. Cass, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2679 (1947).

<sup>9)</sup> A. Claus und R. Wallbaum, J. Prakt. Chem. **56**, 48 (1897).

**3f** abläuft. Dessen Deprotonierung zu **19** durch überschüssiges Ammoniak leitet dann die Ausbildung der Nitrilgruppe und die Öffnung des Vierringes ein. In der Zwischenstufe **20** ist die Bindung der Aldimingruppe an den Kern durch induktive Substituenteneinflüsse gelockert, so daß sie sich unter dem Angriff von weiterer Base als Formamidinium-Ion ablöst. Dessen Hydrolyseprodukt Formamid läßt sich nicht ohne weiteres von dem es begleitenden Ammoniumchlorid abtrennen, aber nach Eindampfen der wäßrigen Lösung einwandfrei IR-spektroskopisch als weiteres Reaktionsprodukt nachweisen.



Für den letzten von **20** ausgehenden Reaktionsschritt findet sich eine überzeugende Parallele in dem lange bekannten Verhalten des 2,4,6-Trinitrobenzaldehyds, der mit Aminen und selbst so schwachen Basen wie Anilin in 1,3,5-Trinitrobenzol und die entsprechenden Formamidderivate übergeht<sup>10)</sup>. Offensichtlich wird die Abspaltung der Aldimingruppe in **20** wesentlich durch den starken  $-I$ -Effekt der Cyangruppe bewirkt, denn in der zu **6** führenden Reaktion von **1** mit den sekundären aliphatischen Aminen tritt eine entsprechende Folgereaktion trotz gleichartiger Kernsubstitution nicht ein (schwacher  $-I$ -Effekt der Carbonamidgruppe).

Durch geringfügige Änderung der Bedingungen gelingt es, die Reaktion von **1** mit Ammoniak auf der Stufe des Diimins **3f** aufzuhalten und dieses zu isolieren. Wird nun **3f** mit Methylamin oder *n*-Butylamin behandelt, so wird ebenfalls das Nitril **18c** in guter Ausbeute, und zwar der höheren Protonenaffinität dieser Basen entsprechend wesentlich rascher als mit Ammoniak gebildet. Dies beweist, daß tatsächlich aus **3f** in einer Säure-Base-Reaktion ein ringöffnendes Anion **19** hervorgeht. Würden nämlich Ammoniak oder Amin an einer  $\text{C}=\text{NH}$ -Bindung von **3f** angreifen, so könnte die Ringöffnung nicht zu einem Nitril führen. Vielmehr müßte das die Base aufnehmende C-Atom am Ende der Reaktion in einer Amidgruppe bzw. nach der Hydrolyse in einer Säureamidgruppe enthalten sein. Bei der Einwirkung von

<sup>10)</sup> *St. Secareanu*, Ber. Deut. Chem. Ges. **64**, 837 (1931).

OH<sup>o</sup> auf **3f** sollte dann direkt ein nicht zur C-Abspaltung befähigtes Säureamid entstehen. Aber auch bei der Behandlung von **3f** mit Natronlauge wird ausschließlich das Nitril **18c** gebildet.

Die Arbeit wurde aus Sachmitteln der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und des *Fonds der Chemischen Industrie* mitfinanziert, wofür wir hiermit bestens danken.

### Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Gerät 137 aufgenommen, die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit dem Varian-Gerät A 60.

**2,3,4,5-Tetrachlor-7,8-bis(methylimino)bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (3a):** 1.0 g (2.6 mmol) **1**<sup>2)</sup> in 20 ml Äther wird mit 10 ml 40proz. wäBr. Methylaminlösung bei Raumtemp. intensiv gerührt. Das in Äther kaum lösliche Reaktionsprodukt wird nach 2 h abgesaugt, mit Wasser und Äther ausgewaschen und getrocknet. Ausb. 0.38 g (64%) gelbliche Kristalle, Schmp. 158–160°C (aus Benzin 50–70°C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 3.51 ppm (s, CH<sub>3</sub>).

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (296.0) Ber. C 40.57 H 2.05 Cl 47.91 N 9.46  
Gef. C 40.86 H 2.21 Cl 47.73 N 9.76

**7,8-Bis(äthylimino)-2,3,4,5-tetrachlorbicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (3b):** Analog **3a** mit 10 ml 20proz. wäBr. Äthylaminlösung. Ausb. 0.66 g (77%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 101–102°C (aus Benzin 50–70°C).

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (324.0) Ber. C 44.48 H 3.10 Cl 43.77 N 8.65  
Gef. C 44.34 H 3.37 Cl 43.71 N 8.77

**7,8-Bis(tert-butylimino)-2,3,4,5-tetrachlorbicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (3c):** Analog **3a** mit 10 ml 20proz. wäBr. tert-Butylaminlösung. Ausb. 0.72 g (72%) gelbliche Kristalle, Schmp. 132–133°C (aus Benzin 50–70°C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 3.05 ppm (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (380.1) Ber. C 50.57 H 4.76 Cl 37.31 N 7.36  
Gef. C 50.86 H 5.11 Cl 36.76 N 7.32

**2,3,4,5-Tetrachlor-7,8-bis(cyclohexylimino)bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (3d):** In 1.0 g (2.6 mmol) **1** in 30 ml trockenem Benzol werden bei Raumtemp. in 4 h 2.1 g (20.8 mmol) Cyclohexylamin in 30 ml Benzol tropfenweise eingerührt. Die Benzollösung wird mit Wasser und verd. Salzsäure ausgeschüttelt, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. eingedampft. Ausb. 0.77 g (68%) derbe, schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 125–127°C.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (432.2) Per. C 55.57 H 5.13 Cl 32.81 N 6.49  
Gef. C 55.99 H 5.04 Cl 32.31 N 6.40

**Hydrolyse der Diimine 3a–d und 3f mit Schwefelsäure:** 150 mg Diimin werden mit 10 ml konz. Schwefelsäure 30 min bei Raumtemp. gerührt. Die homogene Lösung wird auf Eis gegossen. Das Produkt wird abgesaugt, mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 70–100 mg *Perchlorbicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien-7,8-dion (5)*. Schmp. und Misch-Schmp. mit **5** nach Lit.<sup>2)</sup> 220–225°C.

**7,7,8,8-Tetraaziridino-2,3,4,5-tetrachlorbicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (4):** 1.0 g (2.6 mmol) **1** in 30 ml Äther wird bei 0°C mit 20 ml 10proz. wäBr. Äthyleniminlösung unterschichtet. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. beginnt das Produkt sich an der Phasengrenze abzuschneiden. Nach 6 h wird abgesaugt, mit Wasser und Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.79 g (75%) farblose Kristalle vom Schmp. 166–167°C (aus Benzin 50–70°C).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (406.1) Ber. C 47.32 H 3.97 Cl 34.92 N 13.79  
Gef. C 47.80 H 4.27 Cl 35.19 N 13.57  
Mol.-Masse 396 (osmometr. in Benzol)

*N,N*-Diäthyl-2,3,4,5-tetrachlor-6-(dichlormethyl)benzamid (**6a**): 2.0 g (5.2 mmol) **1** in 30 ml Äther werden mit der Lösung von 4 ml Diäthylamin in 20 ml Wasser unterschichtet und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Trocknen über CaCl<sub>2</sub> wird die Äther-Phase i. Vak. eingedampft und das gelbliche Pulver aus Benzin (50–70°C) umkristallisiert. Rohausb. 1.7 g (80%), Schmp. 86–88°C. — IR (KBr): 1642 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>6</sub>NO (397.9) Ber. C 36.22 H 2.79 Cl 53.45 N 3.52  
Gef. C 36.43 H 2.83 Cl 53.96 N 3.62

2,3,4,5-Tetrachlor-6-dichlormethyl-*N,N*-dipropylbenzamid (**6b**): Analog **6a** mit Dipropylamin. Rohausb. 1.8 g (82%), Schmp. 129–130°C (aus Benzin 50–70°C). — IR (KBr): 1639 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>6</sub>NO (425.0) Ber. C 39.47 H 3.55 Cl 49.93 N 3.29  
Gef. C 39.74 H 3.53 Cl 49.29 N 3.17

2,3,4,5-Tetrachlor-6-dichlormethyl-*N,N*-diisopropylbenzamid (**6c**): Analog **6a** mit Diisopropylamin. Rohausb. 1.9 g (85%), Schmp. 151–152°C (aus Benzin 50–70°C). — IR (KBr): 1645 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>6</sub>NO (425.0) Ber. C 39.47 H 3.55 Cl 49.93 N 3.29  
Gef. C 39.90 H 3.63 Cl 49.95 N 3.14

*N,N*-Diäthyl-tetrachlorphthalaldehydsäure-amid (**7a**): 2.0 g (5 mmol) Diäthylamid **6a** werden 12 h in 20 ml konz. Schwefelsäure bei 100°C gerührt. Man gießt auf Eis, saugt den Niederschlag ab und trocknet ihn nach Waschen mit Wasser. Rohausb. 1.4 g (81%) farblose Kristalle vom Schmp. 109–110°C (aus Benzin 50–70°C). — IR (KBr): 1610 und 1689 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> (343.0) Ber. C 42.02 H 3.23 Cl 41.34 N 4.08  
Gef. C 42.01 H 3.51 Cl 41.42 N 4.04

4,5,6,7-Tetrachlor-3-hydroxyphthalid (**9**): 1.0 g (2.5 mmol) **6a** oder 1.0 g (2.3 mmol) **7a** werden 4 h in 20 ml konz. Schwefelsäure bei 150°C gerührt. Rohausb. nach üblicher Aufarbeitung 0.63 g (87%) aus **6a** bzw. 0.61 g (73%) aus **7a**. Farblose Kristalle vom Schmp. 237–239°C (aus CCl<sub>4</sub>). — IR (KBr): 1742 (C=O), 3289 cm<sup>-1</sup> (OH).

C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (287.9) Ber. C 33.37 H 0.70 Cl 49.26 Gef. C 33.38 H 0.75 Cl 49.14

*Oxidation des Phthalids 9*: 1.0 g (3.5 mmol) **9** wird in 20 ml Eisessig mit 3 ml 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung 12 h bei 90°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. bleibt 1.0 g eines Gemisches von *Tetrachlorphthalsäure-anhydrid* (**10**) und *Tetrachlorphthalsäure* (**11**) in Form eines weißen Pulvers zurück. Identitätsprobe durch IR-Spektrenvergleich.

#### 2,3,4,5-Tetrachlor-6-dibrommethyl-*N,N*-diisopropylbenzamid (**17**)

a) Aus 1.0 g (2.13 mmol) 7,8-Dibrom-2,3,3,4,4,5-hexachlorbicyclo[4.2.0]octa-1,5,7-trien (**16**)<sup>7)</sup> in 30 ml Äther analog **6a** mit 3 ml Diisopropylamin in 20 ml Wasser nach 24 h Rühren. Ausb. 0.53 g (48%) rosastichige Nadeln vom Schmp. 190–191°C (aus Benzin 50–70°C). — IR (KBr): 1639 cm<sup>-1</sup> (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/TMS): δ = 6.70 ppm (s, CHBr<sub>2</sub>).

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>NO (514.9) Ber. C 32.66 H 2.94 Br 31.04 Cl 27.54 N 2.72  
Gef. C 32.74 H 3.04 Br 30.82 Cl 27.35 N 2.78

b) 1.0 g (2.4 mmol) **6c** werden in 20 ml trockenem CS<sub>2</sub> mit 2.0 g wasserfreiem AlBr<sub>3</sub> 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 2 N HCl wird die organische Phase über CaCl<sub>2</sub> getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Rohausb. 1.1 g (92%). Schmp. 190–191°C (aus Benzin 50–70°C). Identitätsprobe mit nach a) dargestelltem **17** durch IR-Spektrenvergleich.

*Überführung von 17 in das Phthalid 9:* Durch 6 h Rühren von 1.0 g (1.9 mmol) **17** in 20 ml konz. Schwefelsäure bei 150°C mit üblicher Aufarbeitung. Rohausb. 0.40 g (71%), Schmp. 236–239°C (aus CCl<sub>4</sub>).

*Umsetzung von 1 mit Ammoniak*

a) 1.0 g (2.6 mmol) **1** in 30 ml Äther wird mit 20 ml konz. wäbr. NH<sub>3</sub> bei Raumtemp. 12 h intensiv gerührt. Man verdünnt mit Wasser und isoliert aus der getrockneten Ätherlösung durch Eindampfen 0.58 g (93%) rohes 2,3,4,5-Tetrachlorbenzonitril (**18c**) in Form eines grauen Pulvers. Farblose Nadeln vom Schmp. 131°C nach Sublimation bei 70°C (Badtemp.)/0.03 Torr und Umkristallisation aus Benzin (50–70°C) unter Zusatz von A-Kohle.

C<sub>7</sub>HCl<sub>4</sub>N (241.0) Ber. C 34.89 H 0.42 Cl 58.87 N 5.81  
 Gef. C 35.03 H 0.53 Cl 58.72 N 5.75  
 Mol.-Masse 237 (kryoskop. in Benzol)

b) 6.0 g (15.6 mmol) **1** in 20 ml Äther und 2 ml Wasser werden bei Raumtemp. 4 h mit NH<sub>3</sub>-Gas behandelt. Man saugt vom NH<sub>4</sub>Cl ab, gibt weitere 2 ml Wasser zu, trennt die wäbr. Phase ab und dampft sie i. Vak. vollständig ein. Der Rückstand besteht aus weiterem NH<sub>4</sub>Cl und *Formamid*. IR (kap. Schicht): 1585 (C=O), 2900 (CH), 3450 cm<sup>-1</sup> (NH). Die getrocknete Ätherlösung hinterläßt beim Eindampfen 2.9 g (77%) rohes Nitril **18c**.

c) 5.0 g (13.1 mmol) **1** in 15 ml absol. Äther werden 1.5 h mit trockenem NH<sub>3</sub>-Gas behandelt. Der gebildete Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser vom NH<sub>4</sub>Cl befreit, getrocknet und 10 min mit Äther ausgekocht. Man erhält so 2.1 g (62%) schwerlösliches reines 2,3,4,5-Tetrachlor-7,8-diiminobicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien (**3f**) vom Schmp. 135°C (Zers.) in Form eines gelben Pulvers.

C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (267.9) Ber. C 35.86 H 0.75 Cl 52.92 N 10.45  
 Gef. C 35.40 H 0.82 Cl 52.85 N 10.83

Aus den vereinigten Ätherlösungen lassen sich 0.40 g (13%) **18c** isolieren.

*Hydrolyse des Nitrils 18c*

a) *Mit Natronlauge:* 50 mg **18c** werden mit 10 ml 30proz. Natronlauge 2.5 h zum Sieden erhitzt. Der beim Ansäuern gebildete voluminöse Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Rohausb. 55 mg (quantitat.) 2,3,4,5-Tetrachlorbenzoesäure (**18a**), seidig glänzende Nadelchen vom Schmp. 192–194°C (aus Benzin 90–100°C). IR-Spektrum identisch mit dem von **18a** nach Lit.<sup>8)</sup>

C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (260.0) Ber. C 32.33 H 0.78 Cl 54.55 Gef. C 32.52 H 0.84 Cl 54.34

b) *Mit Schwefelsäure:* Aus 20 mg **18c** und 2 ml konz. Schwefelsäure nach einwöchigem Stehenlassen bei Raumtemp., Gießen auf Eis und Ausäthern farblose Kristalle von 2,3,4,5-Tetrachlorbenzamid (**18b**), Schmp. 206–208°C (aus wäbr. Aceton). IR-Spektrum identisch mit dem von **18b** nach Lit.<sup>8)</sup>

*Dehydratisierung von 18b:* 5 mg nach Lit.<sup>8)</sup> dargestelltes **18b** werden in einem Sublimierapparat mit 50 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> innig gemischt und bei 12 Torr bis zur Sublimation erhitzt. Ausb. 4.5 mg (90%) **18c** vom Schmp. 129–130°C.

*Katalytische Hydrierung des Nitrils 18c:* 95 mg (0.4 mmol) **18c** in 20 ml Eisessig werden nach Zusatz von 10 mg PtO<sub>2</sub> bei Raumtemp. mit H<sub>2</sub> behandelt. Man filtriert vom Katalysator ab und dampft i. Vak. ein. Ausb. 90 mg (79%) *N-Acetyl-2,3,4,5-tetrachlorbenzylamin* (**18d**). Farblose Nadeln vom Schmp. 162–163°C (aus wäbr. Aceton).

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>4</sub>NO (287.0) Ber. C 37.66 H 2.46 Cl 49.42 N 4.88 O 5.57  
 Gef. C 37.68 H 2.61 Cl 49.22 N 4.77 O 5.72

*Überführung des Diimins 3f in das Nitril 18c*

a) *Mit Ammoniak*: Die Suspension von 0.3 g (1.12 mmol) **3f** in 10 ml Äther wird mit 4 ml konz. wäbr.  $\text{NH}_3$  unterschichtet und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Man saugt 110 mg (41%) nicht umgesetztes **3f** ab. Aus der getrockneten Ätherlösung gewinnt man durch Eindampfen 140 mg (52%) **18c** in Form eines grauen Pulvers. Farblose Nadeln vom Schmp. 130–132°C (aus Benzin 50–70°C unter Zusatz von A-Kohle).

b) *Mit Aminen*: Wie unter a) angegeben, mit 5 ml 40proz. wäbr. Methylaminlösung oder mit 5 ml 20proz. wäbr. n-Butylaminlösung nach 5 min Rühren bei Raumtemp. 200–210 mg (74–78%) rohes **18c**. Reinigung wie zuvor.

c) *Mit Natronlauge*: 0.5 g (1.86 mmol) **3f** werden in 20 ml Methanol mit 20 ml 10proz. wäbr. Natronlauge 24 h bei Raumtemp. intensiv gerührt. Durch Absaugen erhält man 0.32 g (71%) rohes **18c**. Schmp. 129–131°C (aus Benzin 50–70°C).

[476/73]