

Der Mechanismus der phasentransfer-katalytischen Bildung von Tetrahalogenspiropentanen

Eckehard V. Dehmlow* und Gerhard Höfle*)

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

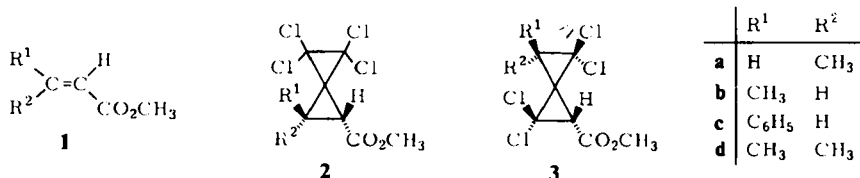
Eingegangen am 28. März 1974

Die Struktur der Tetrahalogenspiropentancarbonsäureester **2**, gewonnen aus α,β -ungesättigten Estern **1** mit Chloroform/Natronlauge/Triäthylbenzylammoniumchlorid, wird durch ^{13}C -NMR-spektroskopischen Vergleich mit Modellsubstanzen abgesichert. $\alpha,\beta;\gamma,\delta$ -Ungesättigte Ester liefern unter gleichen Bedingungen Dichlorcarbenaddukte (**7** und **8**) an der der Estergruppe entfernten Doppelbindung. Für den Mechanismus der **2**-Bildung wird Schema a abgeleitet. Entscheidend ist die Abspaltung eines positiven Chlors aus **14** durch ein Trichlormethanid-Anion unter Bildung von Tetrachlorkohlenstoff. — Die Perchlorierung von **17** und **20** führt unter C–C-Spaltung zu Perchloropropan.

Mechanism of the Phase-Transfer Catalyzed Formation of Tetrahalospiropentanes

The structure of the tetrahalospiropentancarboxylic esters **2**, prepared from α,β -unsaturated esters **1** with chloroform/aqueous sodium hydroxide/triethylbenzylammonium hydroxide, is further clarified by ^{13}C n. m. r. spectroscopic comparison with model compounds. $\alpha,\beta;\gamma,\delta$ -unsaturated esters yield under the same conditions dihalocarbene adducts (**7** and **8**) at the double bond remote from the ester function. Scheme a is deduced for the mechanism of formation of **2**. The crucial step is the removal of positive chlorine from **14** by a trichloromethanide anion which forms carbon tetrachloride. — Perchlorination of **17** and **20** leads to rupture of C–C bonds yielding perchloropropane as final product.

Der eine von uns berichtete vor zwei Jahren über die Umsetzung von Verbindungen mit acceptorsubstituierter Doppelbindung mit Dichlorcarben, das in einer Phasentransfer-Reaktion aus Chloroform und Natronlauge in Gegenwart katalytischer Mengen Triäthylbenzylammoniumchlorid erzeugt wurde^{1,2)}. Dabei war eine neuartige Bildung von 4,4,5,5-Tetrachlorspiropentancarbonsäureestern **2** aus α,β -ungesättigten Estern **1** beobachtet worden.



*) Verantwortlich für die ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

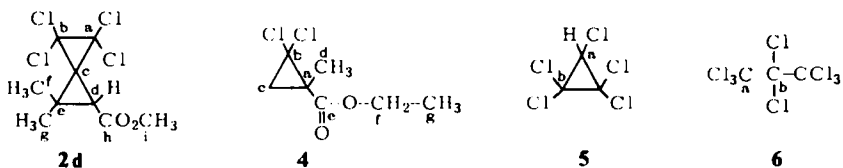
1) E. V. Dehmlow, Liebigs Ann. Chem. **758**, 148 (1972).

2) Übersicht über Phasentransfer-katalysierte Zweiphasenreaktionen: E. V. Dehmlow, Angew. Chem. **86**, 187 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 170 (1974).

Struktur der Addukte

Die Verbindungen **2** sind gegenüber den Ausgangsmaterialien um C_3Cl_4 angewachsen. Die ursprüngliche Strukturzuordnung stützte sich neben dem Ausschluß von Strukturen mit Doppel- oder Dreifachbindungen wesentlich auf das Auftreten typischer *cis*- bzw. *trans*-Cyclopropankopplungen von 9 bzw. 5.8 Hz in den NMR-Spektren von **2a** bzw. **2b** und **c**. In den Alternativstrukturen **3** wären keine derartig großen Kopplungen zu erwarten.

Zur weiteren Absicherung der Struktur wurden die gekoppelten und H^1 -breitbandentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren von **2d** aufgenommen und im Zusammenhang mit den Spektren von **4**, Pentachlorcyclopropan (**5**), Perchlorpropan (**6**) sowie Tetra-chloräthylen und Perchlorbutadien interpretiert (vgl. Tab. 1).



Tab. 1. ^{13}C -NMR-Daten in CS_2 (0.2--0.8 g/ml) unter Zusatz von Tris(acetylacetonato)-chrom(III) (0.05 mol/Liter), chemische Verschiebung δ in ppm ($\delta_{TMS} = 0$) (Aufspaltungstyp, Kopplungskonstanten $J_{^{13}C-H}$ in Hz)

Verbindung	[Kohlenstoffatom]
2d	[a + b] 69.1 (s); [c] 47.1 (s); [d] 35.1 (d, $J = 169$); [e] 37.4 (s); [f,g] 15.4; 23.6 (q,q, beide $J = 130$); [h] 166.2 (s); [i] 51.6 (q, $J = 150$)
4	[a] 35.4 (s); [b] 62.9 (s); [c] 30.7 (t, $J = 167$); [d] 18.2 (q, $J = 132$); [e] 168.1 (s); [f] 61.6 (t, $J = 150$); [g] 14.3 (q, $J = 127$)
5	[a] 51.8 (d, $J = 193$); [b] 66.5 (d, $J_{^{13}CCH} = 4$)
6	[a] 101.8; [b] 103.4
Perchloräthylen	121.0
Perchlorbutadien ⁶⁾	123.6; 126.4

Besondere Probleme bei der Aufnahme der Spektren bereiteten quartäre und chlosubstituierte C-Atome, die unter den üblichen Bedingungen sehr schwache Signale lieferten. Alle Spektren wurden daher unter Zusatz des paramagnetischen Tris(acetylacetonato)chrom(III) aufgenommen, das sowohl die Relaxationszeiten T_1 verkürzt als auch den Nuklear-Overhauser-Effekt bei H-tragenden C-Atomen unterdrückt³⁾. Bei stark vermindertem Zeitaufwand wurden nun Spektren erhalten, in denen alle Signale vergleichbare Intensität besitzen. Wie im Falle von Verbindung **4** gezeigt werden konnte, liegt die Verschiebung der Signale bei Zusatz des Chromkomplexes innerhalb der Fehlergrenze der Messung⁴⁾. Jedoch tritt, wie bekannt, eine

³⁾ R. Freeman, K. G. R. Pachler und G. N. La Mar, J. Chem. Phys. **55**, 4586 (1971).

⁴⁾ Unseres Wissens wurde bisher kein oder nur unwesentlicher Einfluß auf die Signallage beobachtet: I. c.^{3,5)} und G. Höfle, unveröffentlicht.

⁵⁾ O. A. Gansow, A. R. Burke und G. N. La Mar, J. C. S. Chem. Commun. **1972** 456.

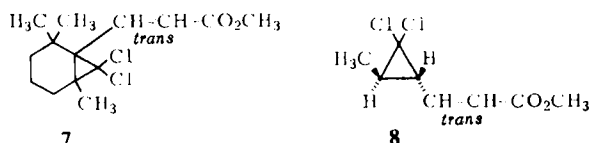
⁶⁾ Le Roy F. Jonson und W. C. Jankowski, Carbon-13, NMR Spectra, Spektrum Nr. 43, J. Wiley and Sons, New York 1972.

geringe Linienverbreiterung auf, die Fernkopplungen verwischt. So findet man z. B. bei **5** ohne Komplex die Kopplung $J^{13}\text{CCH}$ von 4 Hz. Diese ist in Komplexgegenwart nicht zu beobachten.

Vergleiche mit den letzten drei Eintragungen der Tabelle zeigen zunächst, daß die beiden CCl_2 -Gruppen in **2d** weder im typischen gesättigten, noch im olefinischen Bereich liegen. Dagegen sind sie in bezug auf **4** und **5** zwanglos an einem Chlorcyclopropan unterzubringen. Die Tatsache, daß die Signale [a] + [b] von **2d** zusammenfallen, hängt mit der relativ entfernten Stellung der Estergruppe zusammen. In der Alternativstruktur **3d** wären deutlich unterschiedliche [a]- und [b]-Lagen zu erwarten.

Anwendungsbreite der Spiropentanbildung

Normale Olefine liefern auch unter den Phasentransfer-Bedingungen der Dichlorcarben-Erzeugung nur Cyclopropan-Derivate, obwohl bei geeigneten Substraten Mehrfachadditionen von CX_2 häufig sind⁷⁻¹⁰). Bei α,β -ungesättigten Estern ist zur Spiropentanbildung das Vorhandensein eines α -H-Atoms notwendig. Zwei $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigte Ester lieferten die Produkte **7** und **8**, bei denen Addition an der von der Estergruppe entfernteren Doppelbindung erfolgt war.



In den Reaktionsgemischen waren neben **7** und **8** sowie den Ausgangsmaterialien geringe Mengen chlorreicherer Produkte vorhanden, die aber nicht rein erhalten werden konnten. Ungesättigte Säureamide werden mit Phasentransfer-Dichlorcarben in ungesättigte Nitrile verwandelt¹¹). Auch bei verlängerter Reaktionszeit und großem Überschuß an Reagens wurden weder aus β,β -Dimethylacrylsäureamid und Zimtsäureamid noch aus den direkt eingesetzten Nitrilen Spiropentane erhalten. Im Falle des Zimtsäurenitrils wurden 3% des Chloroform-Anlagerungsprodukts an die Doppelbindung gebildet. Ebenfalls negativ verlief die Umsetzung α,β -ungesättigter Nitroverbindungen mit freiem α -Wasserstoff und von Methylstyrylsulfoxid. Einfachere α,β -ungesättigte Ketone neigen in Gegenwart der starken Base zur Selbstkondensation; es werden außerordentlich komplizierte Gemische gebildet. Dagegen konnten einige Steroidketone in Tetrachlor- und Tetrabromspiropentane übergeführt werden. Über diese Verbindungen soll an anderer Stelle berichtet werden.

Der Mechanismus der Spiropentanbildung

Die Vermutung lag nahe, daß das normale Dichlorcarben-Addukt vom Typ **9** Zwischenprodukt der 2-Bildung ist. Deshalb wurden **1c** und **d** mit (Bromdichlor-methyl)phenylquecksilber umgesetzt, wobei **9c** bzw. **d** entstanden. Erneutes Einsetzen

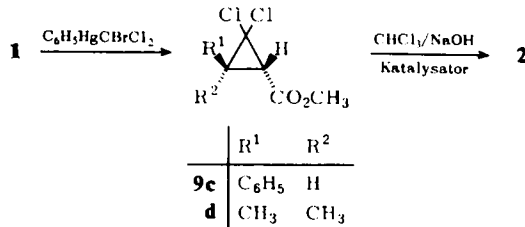
⁷⁾ S. S. Dehmlow und E. V. Dehmlow, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 1753.

⁸⁾ E. V. Dehmlow, H. Klabuhn und E.-Ch. Hass, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 1063.

⁹⁾ E. V. Dehmlow, Tetrahedron **28**, 175 (1972).

¹⁰⁾ E. V. Dehmlow und J. Schönefeld, Liebigs Ann. Chem. **744**, 42 (1971).

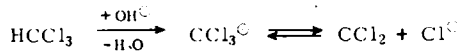
¹¹⁾ G. Höfle, Z. Naturforsch. **28B**, 831 (1973); T. Saraie, T. Ishiguro, K. Kawashima und K. Morita, Tetrahedron Lett. **1973**, 2121.



dieser Verbindungen mit Chloroform, Katalysator und Natronlauge lieferte in der Tat **2c** bzw. **d**. Zur weiteren Erhellung des Weges **9** → **2** wurde zunächst die Addition eines substituierten Cyclopropylidens an Tetrachloräthylen, das Dimere des Dichlorcarbens, ausgeschlossen. Dazu wurde die phasentransfer-katalysierte Umsetzung von **1d** mit Dichlorcarben in Gegenwart von Trichlor- und Tetrachloräthylen durchgeführt. Weder trat eine erhöhte Ausbeute an **2d** noch Bildung eines Trichlorspiropentanderivats auf.

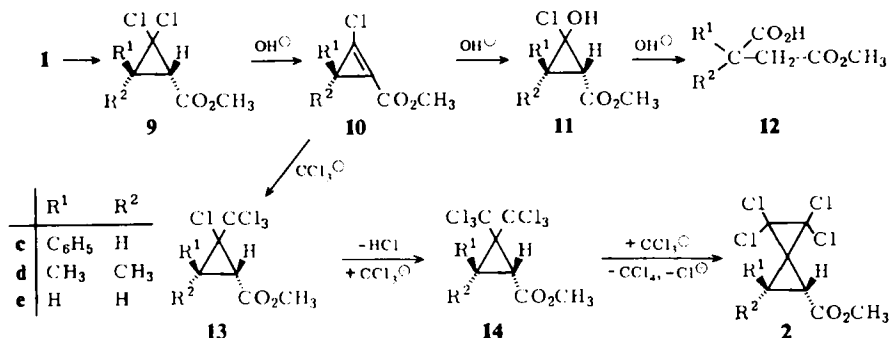
Plausibel erschien dagegen der folgende Mechanismus (Schema a): Die starke Base spaltet aus **9** HCl ab zu **10**. Von Cyclopropencarbonsäureestern ist bekannt, daß sie vorhandene Nucleophile sofort aufnehmen¹²⁾.

Im hier betrachteten Fall liegt folgendes Reaktionssystem vor



Das Substrat kann entweder ein Dichlorcarben oder aber ein Trichlormethanid-Anion bzw. ein Hydroxyl-Ion aufnehmen. **10** als starkes Elektrophil sollte die letzterwähnten Spezies zu **11** und **13** anlagern. **11** seinerseits sollte unter den Reaktionsbedingungen zum substituierten Bernsteinsäurehalbester geöffnet werden. **13** kann nochmals dehydrohalogeniert und mit CCl_3^\ominus umgesetzt werden, wobei **14** entsteht. Im letzten Schritt schließlich müßte **14** formal ein Chlormolekül verlieren. Der Angriff eines Trichlormethanid-Anions entzieht dem Molekül ein Cl^\ominus ; es entsteht Tetrachlorkohlenstoff. Der Molekülrest stabilisiert sich dann unter Ausstoßung von einem Chlorid-Anion zu **2**.

Schema a



¹²⁾ K. B. Wiberg, R. K. Barnes und J. Albin, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4994 (1957).

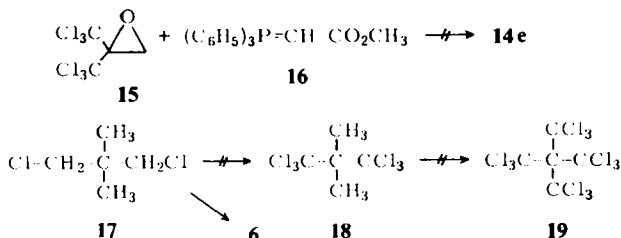
Zunächst wurde der wäßrige Anteil der **1d**-Reaktion angesäuert, mit Äther perforiert, und nach Veresterung mit Diazomethan gaschromatographisch getrennt. Das Auffinden von 2,2-Dimethylbernsteinsäure-dimethylester zeigt, daß **12** wirklich gebildet wird. -- Ein erster Beleg für den letzten Schritt **14** → **2** ist der Nachweis von Tetrachlorkohlenstoff im Reaktionsgemisch.

Für die Abspaltung von Cl^\ominus aus hochchlorierten Verbindungen mit Trichlormethanid-Ionen, die durch Decarboxylierung von Natriumtrichloracetat erzeugt wurden, gibt es zahlreiche Literaturbeispiele^{13,14)}. Zum Beweis, daß sich das System Chloroform/Natronlauge/Triäthylbenzylammoniumchlorid ebenso verhält, haben wir Perchlorpropan (**6**) eingesetzt. Zwar wurde statt des erhofften Perchlorcyclopropan oder -propens offenkettiges Perchlorpropen erhalten, aber die entchlorierende Wirkung des Reagens ist somit nachgewiesen.

Ohne Erfolg waren Versuche, Verbindungen vom Typ **14** in den Reaktionsgemischen aufzufinden. Offenbar werden diese Verbindungen sehr rasch in **2** umgewandelt. Die unabhängige Synthese von Verbindungen **14** oder Analoga ist uns nicht gelungen. Versuchte Grignard- und Wittig-Umsetzungen von Hexachloraceton führten stets zu Verharzungen. Beispielsweise ist die Umsetzung von Chloral mit (Methoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran (**16**) bekannt. Mit Penta- oder Hexachloraceton bilden sich dagegen nur rotbraune Schmierer.

Die unterschiedlichen Eigenschaften von Hexachloraceton gegenüber Chloral zeigen sich auch darin, daß erstes kein Hydrat bildet. Auch sind keine Acetale in der Literatur verzeichnet. Wir haben Hexachloraceton mit Äthylenglycol/Säure, Orthoameisensäureester/Säure, Malonsäure/ H_2SO_4 und Trimethyloxonium-tetrafluorborat in CH_2Cl_2 und danach mit Natriummethylat umgesetzt. In allen Fällen wurde kein Acetal erhalten.

Dagegen gelang die Umsetzung mit Diazomethan unter Stickstoffentwicklung zu **15**. Die Reaktion mit **16** lieferte statt **14e** wieder nur Harze.

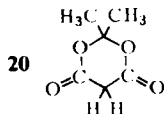


Zur Gewinnung geminaler Trichlormethylgruppen an quartären Kohlenstoffatomen, die mit dem Phasentransfer-System in Tetrachlorcyclopropan überführbar sein sollten, haben wir sodann die Chlorierung von **17** zu **18** versucht. Es wurde gehofft, daß zunächst gezielt an den schon ein Chlor tragenden C-Atomen weiterchloriert werden würde. Nach 13stündiger Reaktion im siedenden Tetrachlorkohlenstoff wurde jedoch ein Produkt erhalten, dessen Analyse und Massenspektrum auf $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_7$ zutrafen,

¹³⁾ W. M. Wagner, H. Kloosterziel und A. F. Bickel, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **81**, 925, 933 (1962); W. M. Wagner, H. Kloosterziel, S. van der Ven und A. F. Bickel, ebenda **81**, 947 (1962).

¹⁴⁾ H. Khalaf, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4229.

das sich aber NMR-spektroskopisch als kompliziertes Gemisch erwies. Daraufhin wurde weiterchloriert, um **19** zu erhalten. Stattdessen trat radikalische Abspaltung von C_1 -Bruchstücken auf: es wurde Perchlorpropan (**6**) gewonnen. Ganz analog verlief auch die versuchte Perchlorierung von Meldrumsäure (**20**); am Ende war nur **6** nachweisbar.



Zusammenfassend ist also die Bildung der Verbindungen **2** aus **1** über das Schema a zu verstehen: Das Zwischenprodukt **9** ist belegt. Die Bildung von **12** macht **11**, **10** und **13** wahrscheinlich, und die Reaktion **14** → **2** wird durch die Entstehung von CCl_4 und die Bildung von Hexachlorpropan aus **6** bewiesen.

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* gefördert. Für geschickte experimentelle Mitarbeit danken wir Frau *H. Klubuhn* und Fräulein *S. Cordes*. Geräteanschaffungen verdanken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. MS-Spektren wurden mit dem CH 7 der Fa. Varian-MAT, NMR-Spektren mit dem A 60 bzw. HA 100 der Varian, IR-Spektren mit dem IR-9 der Fa. Beckman aufgenommen.

Zur Aufnahme der FT- ^{13}C -NMR-Spektren diente ein Varian XL-100-15-Gerät mit Feldfrequenz-Stabilisierung durch Deuteriumresonanz (0.5 ml Hexadeuterioacetone extern).

7,7-Dichlor-2,2,6-trimethylbicyclo[4.1.0]heptan-1-acrylsäure-methylester (7): 6.0 g 2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexen-1-acrylsäure-methylester in 60 g Chloroform wurden mit 0.5 g Triäthylbenzylammoniumchlorid und 60 g 50proz. Natronlauge über Nacht gerührt. Morgens wurde in Wasser gegossen, getrennt, mit Chloroform nachextrahiert, eingengt und an Kieselgel chromatographiert. Mit Petroläther (Sdp. 50–70°C)/20% Äther wurde ein Öl extrahiert, das aus Petroläther/Äther kristallisierte. Ausb. 2.8 g (33%), Schmp. 81°C. – NMR (CCl_4): τ = 3.45 (1 H, d, J = 16 Hz), 4.30 (1 H, d, J = 16 Hz), 6.38 (3 H, s), 8–8.9 [m, (12 H) aus dem ein verbreitertes Singulett bei 8.80 (6 H) ragt], 8.98 (3 H, s).

$C_{14}H_{20}Cl_2O_2$ (291.2) Ber. C 57.74 H 6.93 Gef. C 57.43 H 6.81

2,2-Dichlor-3-methyl-1-cyclopropanacrylsäure-methylester (8): Wie bei **7** aus 5.0 g Sorbinsäure-methylester, 50 g Chloroform, 0.5 g Triäthylbenzylammoniumchlorid und 45 g 50proz. Natronlauge. Chromatographie mit Benzol an Kieselgel eluierte zunächst unumgesetztes Ausgangsprodukt. In den späteren Fraktionen war **8** enthalten. Kugelrohrdestillation bei Sdp. 90–95°C/0.3 Torr lieferte 1.83 g (22%). – NMR (CCl_4): τ = 3.44 (1 H, dd, J = 8.5 + 16 Hz), 4.08 (1 H, d, J = 16 Hz), 6.31 (3 H, s), 8–8.5 (2 H, m), 8.62 (3 H, d, J = 5 Hz). – IR (CCl_4): 1725, 1635, 985 cm^{-1} .

$C_8H_{10}Cl_2O_2$ (209.1) Ber. C 45.95 H 4.82 Gef. C 45.87 H 4.97

trans-2,2-Dichlor-3-phenyl-1-cyclopropanacrylsäure-methylester (9c): 3.2 g Zimtsäure-methylester und 8.8 g (Bromdichlormethyl)phenylquecksilber wurden in 50 ml Benzol 3 h gekocht. Nach Filtration des ausgeschiedenen Phenylquecksilberbromids wurde eingengt. Es kristallisierten 3.05 g (66%), Schmp. 62°C (aus Benzol/Petroläther).

$C_{11}H_{10}Cl_2O_2$ (245.1) Ber. C 53.90 H 4.11 Gef. C 54.18 H 4.10

2,2-Dichlor-3,3-dimethyl-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (9d): 3.00 g 3,3-Dimethylacrylsäure-methylester wurden mit 5 g (Bromdichlormethyl)phenylquecksilber in Benzol 5 h gekocht. Es wurde vom ausgeschiedenen Phenylquecksilberbromid filtriert, abgezogen und im Kugelrohr destilliert. 1. Fraktion Sdp. 70°C/14 Torr unverändertes Ausgangsmaterial, 2. Fraktion Sdp. 110°C/14 Torr 1.95 g **9d** (38%). — NMR (CCl₄): τ = 6.22 (3H, s), 7.92 (1H, s), 8.51 (6H, verbreitertes Singulett).

C₇H₁₀Cl₂O₂ (197.1) Ber. C 42.67 H 5.12 Gef. C 42.35 H 5.19

4,4,5,5-Tetrachlor-trans-2-phenylspiropentan-1-carbonsäure-methylester (2c): Aus 1.00 g **9c** mit 30 g Chloroform, 0.2 g Katalysator und 10 g 50proz. Natronlauge. Nach 14 h Rühren wird in Wasser gegossen, getrennt, mit Chloroform nachextrahiert, eingeengt und an Kieselgel mit Petroläther (Sdp. 50–70°C)/10% Äther chromatographiert. 310 mg Kristalle aus Methanol (22%), Schmp. und Misch-Schmp. mit l. c.¹⁾ beschriebenem Produkt 82°C.

4,4,5,5-Tetrachlor-2,2-dimethylspiropentan-1-carbonsäure-methylester (2d)

a) Aus **1d** mit Natronlauge/Chloroform/Triäthylbenzylammoniumchlorid siehe l. c.¹⁾. Es ist günstig, das Reaktionsgemisch 60 h bei Raumtemp. zu rühren.

b) Aus 1.00 g **9d** mit 30 ml Chloroform, 0.5 g Katalysator und 20 g 50proz. Natronlauge. Nach 48 h Rühren wird in Wasser gegossen, getrennt, mit Methylenchlorid nachextrahiert, abgezogen und im Kugelrohr destilliert. Sdp. 95–100°C/0.5 Torr, Ausb. 0.85 g (57%). Das Produkt erwies sich im IR- und NMR-Spektrum als identisch mit dem nach a) gebildeten.

β -(Trichlormethyl)dihydrozimtsäurenitril: 5.0 g Zimtsäurenitril wurden mit 75 g Chloroform und 12 g 50proz. Natronlauge in Gegenwart von 0.35 g Katalysator umgesetzt. Nach 16 h wurde in Wasser gegossen, mit Chloroform nachextrahiert und destilliert. 4.0 g Zimtsäurenitril wurden zurückgewonnen. Aus dem Destillationsrückstand kristallisierten 250 mg (3%) vom Schmp. 76°C. — MS: 247 (M⁺, Cl₃, 15%), 212 (M–Cl, 20%), 211 (M–HCl, 11%), 207 (M–CH₂CN, 2%), 177 (12%), 176 (13%), 172 (60%), 137 (51%), 130 (M–CCl₃, 100%), 103 (96%), 77 (60%).

C₁₀H₈Cl₃N (248.5) Ber. C 48.32 H 3.24 N 5.64 Gef. C 48.43 H 3.33 N 5.38

2,2-Bis(trichlormethyl)oxiran (15): Eine frisch bereitete ca. 8proz. ätherische Diazomethanlösung wurde zu Hexachloraceton getropft, bis keine Stickstoffentwicklung und Entfärbung mehr auftrat. Es wurde abgezogen und im Kugelrohr destilliert (Sdp. 100–110°C/0.7 Torr). Ausb. praktisch quantitativ. IR (CCl₄): 3020 (w), 1470 (m), 1155 (m), 990 (s), 925 (s), 905 (s), 855 (vs) cm⁻¹.

C₄H₂Cl₆O (278.8) Ber. C 17.23 H 0.72 Gef. C 17.86 H 0.41

Perchlorpropen: 6.40 g Perchlorpropan wurden mit 20 ml Chloroform, 0.1 g Triäthylbenzylammoniumchlorid und 4 g 50proz. Natronlauge 4 h gerührt. Dann wurde in Wasser gegossen, getrennt, mit CH₂Cl₂ nachextrahiert und destilliert. Sdp. 55°C/0.05 Torr, Sdp. 210°C/760 Torr, Ausb. 3.32 g (67%). Die Verbindung war nach Sdp. und IR-Spektrum identisch mit authent. Material. Aus dem Destillationsrückstand konnte etwas Perchlor-1,3-dimethylcyclobutan (dimeres Perchlorallen) erhalten werden (vgl. l. c.¹⁴⁾), Schmp. 91°C.

Chlorierung von 1,3-Dichlor-2,2-dimethylpropan (17): 180 g wurden in 500 ml CCl₄ bei 80°C unter Verwendung eines Philips HPK 125-Quecksilber-Hochdruckbrenners unter Durchleiten von ca. 8 Liter Cl₂/h 13 h photochloriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand i. Ölpumpenvak. destilliert. Vorlauf Sdp. 65–85°C/0.9 Torr. Danach trat teilweise Kristallisation ein. Mehrfaches Umkristallisieren eines Anteils aus Methanol lieferte Kristalle vom Schmp. 101°C, die im NMR-Spektrum (CCl₄) Singulett

des *Heptachlorneopentan*-Isomerengemischs bei $\tau = 8.36, 8.28, 8.12, 6.00, 5.79, 5.60, 3.63, 3.39$ und 3.34 zeigten.

$C_5H_5Cl_7$ (313.3) Ber. C 19.17 H 1.61 Gef. C 19.41 H 1.73

Fortgesetzte Photochlorierung der Hauptmenge lieferte nach insgesamt 50 h bei der Destillation eine höchst siedende Fraktion Sdp. $140 - 160^\circ C/0.3$ Torr, aus der aus Methanol/ CH_2Cl_2 64.3 g Perchlorpropan erhalten wurden. Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Material $155^\circ C$. Aus den niedriger siedenden Fraktionen konnten weitere Mengen dieser Verbindung erhalten werden. ^{13}C -NMR-Analyse der verschiedenen Fraktionen gab keinen Hinweis auf das gewünschte Perchlorneopentan.

Isolierung von 2,2-Dimethylbernsteinsäure-4-methylester (12d) bei der Umsetzung von 1d: 5 g **1d** wurden wie zuvor mit 65 g Chloroform, 50 g 50proz. Natronlauge in Gegenwart von 700 mg Triäthylbenzylammoniumchlorid umgesetzt. Nach Phasentrennung und dreimaligem Nachextrahieren mit Methylenchlorid wurde die wäbr. Phase angesäuert und 6 h lang mit Äther perforiert. Nach Trocknen (Na_2SO_4) und Einengen wurde das rohe **12d** zur Charakterisierung mit äther. Diazomethanlösung verestert, abgezogen und im Kugelrohr destilliert. 600 mg; Sdp. $110^\circ C/17$ Torr. 400 mg Destillationsrückstand wurden verworfen. Das Destillat zeigte u. a. die für 2,2-Dimethylbernsteinsäure-dimethylester charakteristischen NMR-Singulets (CCl_4 -Lösung) bei $\tau = 8.78, 7.53, 6.42$ und 6.39 im Verhältnis 6:2:3:3. Eine Probe wurde gaschromatographisch untersucht (Gerät: Perkin-Elmer F 7, 2-m-Glassäule, 0.4 cm Innendurchmesser mit 8% Äthylenglycolsuccinat auf Chromosorb W, AW, 80/100 mesh, $T_i = 200^\circ C$, $T_s = 150^\circ C$, FID-Detektor, He als Trägergas). Die Hauptkomponente (ca. 50% des Gemisches) hatte identisches Retentionsverhalten mit authent. 2,2-Dimethylbernsteinsäure-dimethylester im Parallel- und Zuspritzversuch.

Nachweis von Tetrachlorkohlenstoff bei der Umsetzung von 1d: 1.5 g **1d** wurden mit 5 ml CCl_4 -freiem Chloroform, 10 g 50proz. Natronlauge und 0.1 g Triäthylbenzylammoniumchlorid umgesetzt. Nach 15 h wurde angesäuert und getrennt. Die organische Phase wurde über wenig Na_2SO_4 filtriert und gaschromatographiert (Gerät: Hewlett-Packard 5700A, 6 ft. Säule SE 30 Standard, 1/8 inch innerer Durchmesser, $T_i = 100^\circ C$, $T_s = 50^\circ C$, WLD-Detektor $100^\circ C$, He als Trägergas). Im Parallel- und Zuspritzversuch wurde neben $CHCl_3$ Tetrachlorkohlenstoff identifiziert.

[126/74]