

Umlagerungen vinyloger Carbonsäurechloride, XIX¹⁾

Untersuchungen über den sterischen Ablauf der 1,5-Pentadien-Sauerstoffverschiebung und das Gleichgewicht der stereoisomeren Umlagerungsprodukte

Alfred Roedig*, Herbert Göpfert und Hans Arnd Renk

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

Eingegangen am 11. Mai, ergänzt am 17. Oktober 1977

Das Pentadienon **1** lagert sich bei 80°C über die Pyranzwischenstufen **A** und **B** bevorzugt zum *Z,Z*-Säurechlorid **2** um. Mit steigender Temperatur stellt sich zunehmend rasch ein Gleichgewicht mit dem *Z,E*-Säurechlorid **3** ein, das durch die verschiedenen Ringöffnungsrichtungen der gemeinsamen Pyranzwischenstufe **B** erklärt wird. Die Gleichgewichtslage mit 60% **2** und 40% **3** ist temperaturunabhängig. Zur Konfigurationsfestlegung von **2** wird eine von **6** ausgehende sterisch kontrollierte Synthese herangezogen, die über die Zwischenprodukte **7–11** zu der **2** entsprechenden Säure **4a** führt. Die bevorzugte Bildung von *Z*-Isomeren sowohl im Verlaufe der Umlagerung **1** → **2** als auch in der Additionsreaktion **11** → **4a** wird auf den „*cis*-Effekt“ der Chloratome zurückgeführt.

Rearrangements of Vinylogous Acyl Chlorides, XIX¹⁾

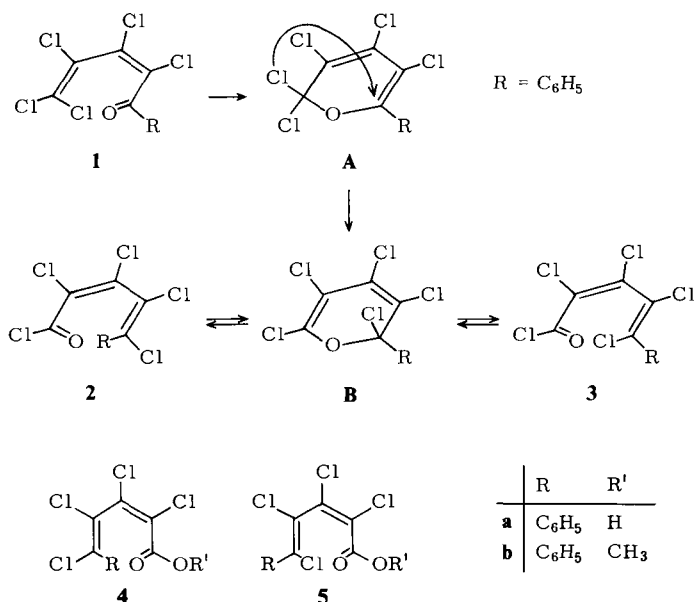
Investigations on the Steric Course of 1,5-Pentadiene-Oxygen Transfer and the Equilibrium of the Stereoisomeric Rearrangement Products

The pentadienone **1** rearranges at 80°C *via* the pyran intermediates **A** and **B** with predominant formation of the *Z,Z*-acyl chloride **2**. Increasing temperature accelerates the establishment of an equilibrium with the *Z,E*-acyl chloride **3**, which is interpreted on the basis of different ring opening directions of the common pyran intermediate **B**. The state of the equilibrium with 60% **2** and 40% **3** is not dependent on temperature. In order to confirm the configuration of **2** a sterically controlled synthesis of the corresponding acid **4a** starting from **6** *via* the intermediates **7–11** is performed. The influence of the „*cis*-effect“ of chlorine atoms involving preferred *Z*-isomers is evident in the rearrangement **1** → **2** as well as in the addition **11** → **4a**.

Grundsätzlich kann das Säurechlorid, das aus der thermischen Umlagerung eines (*Z*)-5,5-Dichlor-2,4-pentadienals oder -ons hervorgeht, an der C-4–C-5-Doppelbindung je nach der Ringöffnungsrichtung der zweiten 2*H*-Pyranzwischenstufe *Z*- oder *E*-konfiguriert sein. Frühere Untersuchungen an dem Keton **1** ergaben ein Gemisch der stereoisomeren Säurechloride **2** und **3**, von denen aber nur eines (Schmp. 61°C) rein dargestellt

¹⁾ XVIII. Mitteil.: A. Roedig, I. Hilberth und H. A. Renk, Liebigs Ann. Chem. 1975, 2251.

werden konnte²⁾. Weitere Umlagerungsversuche an verschiedenen alkyl- und aryl-substituierten Ketonen vom Typus **1** führten ebenfalls zu sterisch uneinheitlichen Produkten³⁾.



Eine Konfigurationszuordnung der Säurechloride **2** und **3** war damals nicht möglich. Wir sind jetzt in der Lage, eine solche zu treffen und den Beweis dafür zu erbringen, daß die Bildung stereoisomerer Säurechloride auf einer Gleichgewichtsreaktion zwischen diesen beruht.

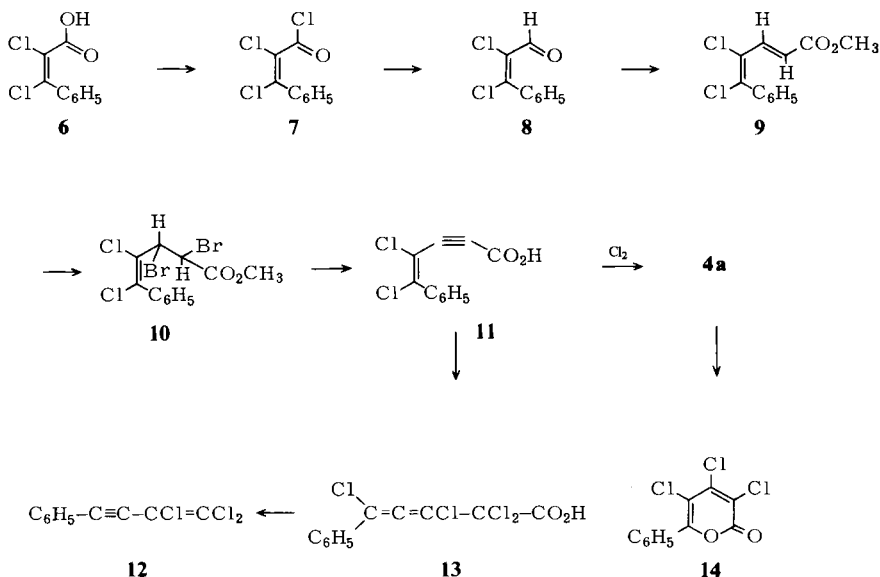
Das bereits bekannte Säurechlorid vom Schmp. 61°C besitzt, wie wir noch näher begründen werden, **2** entsprechend *Z,Z*-Konfiguration. Das *Z,E*-Säurechlorid **3** ist in dem durch Destillation bei 0.4 Torr gereinigten Säurechloridgemisch in viel geringeren Mengen enthalten als **2** und sehr schwer von diesem abtrennbar. **3** stimmt im IR-Spektrum in der Lage der CO-Bande (1760 cm⁻¹) und der aufgespaltenen C=C-Bande (1550 cm⁻¹) mit **2** überein. Auch unterhalb 1500 cm⁻¹ stimmen die Spektren, was Anzahl und Lage der Banden anbelangt, abgesehen von einer stärkeren Aufspaltung bei **2**, nahezu überein. Dementsprechend unterscheiden sich auch die IR-Spektren der zugehörigen stereoisomeren Carbonsäuren **4a** (Schmp. 121°C) und **5a** (Schmp. 160°C) praktisch nur im Aufspaltungsmuster einiger Banden.

Der Umstand, daß **3** nur in äußerst geringer Menge isolierbar ist und die IR-Spektren der Säurechloride keine sicheren Rückschlüsse auf die Bildung von **2** und **3** erlauben, zwingt dazu, in den präparativen Untersuchungen den Nachweis der Carbonsäure **5a** nach der Hydrolyse der Säurechloride als Kriterium für die Anwesenheit von **3** heranzuziehen.

²⁾ A. Roedig, G. Märkl und V. Schaal, Chem. Ber. **95**, 2844 (1962); A. Roedig, H. G. Kleppe, G. Märkl und M. Schlosser, Chem. Ber. **102**, 1610 (1969).

³⁾ A. Roedig, F. Frank und G. Rübke, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 630.

Daß die beiden Säurechloride **2** und **3** wechselseitig thermisch isomerisieren, ist auf verschiedene Weise demonstrierbar. Behandelt man die reine Säure **5a** mit Phosphorpentachlorid und reinigt das Reaktionsprodukt durch Destillation, so lassen sich daraus beträchtliche Mengen von kristallisiertem **2** isolieren. Die nachfolgende Hydrolyse ergibt hauptsächlich die Carbonsäure **5a**. Wird andererseits reines **2** 24 Stunden auf 130°C erhitzt, so können 43% davon zurückgewonnen werden. Nach Abtrennung desselben und Hydrolyse des Restes fällt die Carbonsäure **5a** in einer Ausbeute an, die mindestens 28% vorhandenem **3** entspricht. Daß nun die thermische Umlagerung von **1** bei niedriger Temperatur stereoselektiv verläuft, beweist die folgende Gegenüberstellung. In den früher beschriebenen Versuchen²⁾ wurden aus den während der Destillation mit mindestens 160°C thermisch belasteten Umlagerungsprodukten 46% *Z,Z*-Säurechlorid **2** und 37% *Z,E*-Säure **5a** isoliert. Führt man die Umlagerung von **1** aber wie gewöhnlich in siedendem Tetrachlorkohlenstoff durch und hydrolysiert die nicht destillativ gereinigten Säurechloride direkt zu den Carbonsäuren, so werden nach einer 12stündigen Temperaturbelastung von maximal 80°C 70% *Z,Z*-Säure **4a** und nur 1.8% *Z,E*-Säure **5a** isoliert. Wird andererseits **2** aus dem ursprünglichen, einmal destillierten Säurechloridgemisch nach dem Auskristallisieren entfernt (wie zuvor 46%), erneut destilliert und das Destillat wiederum von **2** befreit, so lassen sich durch viermalige Wiederholung dieser Operation insgesamt 86% **2** gewinnen, d. h. **2** wird im Verlaufe jeder Destillation der Gleichgewichtseinstellung entsprechend aus noch vorhandenem **3** nachgebildet.



Zur Konfigurationsbestimmung der Säurechloride **2** und **3** haben wir eine in allen Teilschritten sterisch kontrollierbare, von der Umlagerung **1** → **2** + **3** unabhängige Synthese der Säure **4a**, ausgehend von der bekannten (*Z*)- α,β -Dichlorzimtsäure (**6**), durchgeführt.

6 ist nach älteren Literaturangaben⁴⁾ in mäßiger Ausbeute durch Chlorierung von Phenylpropioisäure zugänglich. Nach *Boberg*⁵⁾ geht es in siedendem Thionylchlorid direkt in 2,3-Dichlorindenon über. Durch Verkürzung der Reaktionszeit läßt sich das Säurechlorid **7** recht gut isolieren. **7** ist auch direkt aus Phenylpropioisäure mit Phosphor(V)-chlorid bei 180°C erhältlich⁶⁾. Bei einer Reaktionstemperatur von 150°C erhöht sich die Ausbeute auf 70%. Die Reaktion von **7** zum Aldehyd **8** gelingt glatt nach der Azirididmethode⁷⁾ mit einem großen Überschuß an Lithiumalanat bei -95°C. **8** hat den Schmp. 36°C und ist spektroskopisch einwandfrei als solches charakterisiert. Bekannt ist bisher nur ein flüssiges Gemisch von *Z*- und *E*-Isomerem, das aus 2,2,3-Trichlor-3-phenylpropanal mit Triethylamin dargestellt wurde⁸⁾. Völlig problemlos ist die Umsetzung von **8** mit (Methoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran zum Ester **9** und dessen Bromierung zu **10**. Durch zweifache Dehydrobromierung und Verseifung von **10** erhält man die Eninsäure **11** in guter Ausbeute.

Entgegen den älteren Befunden über die Halogenaddition an Acetylen-carbonsäuren, wobei jeweils nur *E*-Addukte erfaßt wurden⁹⁾, sollte eine Chlor-Addition an **11** zur *Z,Z*-Säure **4a** ohne weiteres möglich sein. Hierfür sprechen ganz abgesehen von der schon erwähnten Bildung von **6** oder **7** aus Phenylpropioisäure die früheren Untersuchungen über die Halogenadditionen an verschiedene hochchlorierte Penteninsäuren und Heptadieninsäuren, die stets *cis*-stereoselektiv verliefen¹⁰⁾. Die Schwierigkeiten, die bei der Chlorierung von **11** auftreten, waren nach diesen Erfahrungen nicht zu erwarten. Dabei werden unter den verschiedensten Bedingungen zähflüssige Öle erhalten, in denen zwar **11** IR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar ist, die aber nicht zur Kristallisation zu bringen sind. Daß **4a** darin enthalten ist, beweist die Isolierung des Pyrons **14**²⁾ bei der Destillation dieser Öle. Die Chlorierung unter Belichtung mit katalytischen Mengen von Kupfer(II)-chlorid¹¹⁾ liefert überraschenderweise nicht **4a**, sondern die Säure **13**. Konstitutionsbeweisend ist die Kumulenbande im IR-Spektrum bei 1950 cm⁻¹ und die 1,7-Fragmentierung zum Butenin **12**¹²⁾ in Dimethylformamid mit Natriumcarbonat, wie sie ganz leicht analog auch bei der Perchlor-3,4-pentadiensäure unter Bildung von Perchlorbutenin eintritt¹³⁾.

Schließlich gelang die Isolierung von **4a**, nachdem die Säure **11** in Dimethylformamid mit Thionylchlorid umgesetzt und anschließend mit Natronlauge behandelt worden war. Die *cis*-spezifische Wirkung von Thionylchlorid unter der Katalyse von Dimethylformamid

⁴⁾ *W. Rösner* und *E. Haselhoff*, Liebigs Ann. Chem. **247**, 146 (1888); *C. Nissen*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**, 2665 (1892); Konfigurationszuordnung siehe *O. Stelling*, Z. Phys. Chem., Abt. B **24**, 407 (1934).

⁵⁾ *F. Boberg*, Liebigs Ann. Chem. **678**, 67 (1964).

⁶⁾ *A. Roedig*, *H. Aman* und *E. Fahr*, Liebigs Ann. Chem. **675**, 47 (1964).

⁷⁾ *H. C. Brown* und *J. Tsukamoto*, J. Am. Chem. Soc. **83**, 4549 (1961).

⁸⁾ *G. K. Rudnev*, *J. G. Kashkin* und *B. A. Geller*, Zh. Org. Khim. **12**, 1773 (1976) [Chem. Abstr. **85**, 159 588 z (1976)].

⁹⁾ *P. Bruck*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 4118 (1891), **26**, 843 (1893); *L. Eichelberger*, J. Am. Chem. Soc. **48**, 1320 (1926); *E. Ott* und *K. Packendorf*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **64**, 1324 (1926); *F. Bohlmann*, *H. Sinn* und *J. Politt*, Chem. Ber. **89**, 1281 (1956); *L. Brunelle*, Tetrahedron **20**, 2403 (1964).

¹⁰⁾ *A. Roedig*, *H. G. Kleppe* und *G. Märkl*, Chem. Ber. **95**, 1245 (1962); *A. Roedig* und *W. Ruch*, Liebigs Ann. Chem. **730**, 57 (1969); *A. Roedig*, *G. Märkl* und *H. Schaller*, Chem. Ber. **103**, 1011 (1970).

¹¹⁾ *R. Stroh* in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. V/3, S. 946, Thieme Verlag, Stuttgart 1962.

¹²⁾ *A. Roedig*, *V. Kimmel*, *W. Lippert* und *B. Heinrich*, Liebigs Ann. Chem. **755**, 106 (1972).

¹³⁾ *A. Roedig*, *M. Försch*, *G. Geiger* und *G. Zaby*, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 1267.

ist bekannt. Aus Acetylendicarbonsäure erhält man ausschließlich Dichlormaleinsäureanhydrid¹⁴⁾.

Die über die Eninsäure **11** synthetisierte Säure stimmt in allen Eigenschaften mit der früher auf dem Wege **1** → **2** → **4a** erhaltenen Säure überein, so daß ihr die *Z,Z*-Konfiguration zukommen muß. Somit steht fest, daß die aus **1** durch Valenzisomerisierung und thermisch erlaubte suprafaciale 1,5-Chlorverschiebung irreversibel aus **A** gebildete zweite Pyranstufe **B**¹⁵⁾ den Ring bei niedriger Temperatur (80°C) bevorzugt zum *Z,Z*-Säurechlorid **2** öffnet, obwohl hierbei der große Phenylkern zu einer Drehung in Richtung des Pyranringes gezwungen wird.

Um das Gleichgewicht **2** ⇌ **3** quantitativ zu erfassen, wurde reines **2** in Tetrachlorkohlenstoff in zugeschmolzenen Röhrchen auf verschiedene Temperaturen gebracht und die Reaktion nach verschiedenen Zeiten durch Zugabe von Methanol gestoppt. Die ¹H-NMR-Signale der Methylester (CCl₄/TMS intern), δ = 3.63 für **4b**²⁾ und 3.83 für **5b**¹⁶⁾, ermöglichen eine genaue Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses von **2** und **3**, da beide Säurechloride sich mit Methanol bereits bei Raumtemperatur quantitativ umsetzen. Um das Gleichgewicht auch von **3** aus verfolgen zu können, wurde **3**, das aus **1** nicht rein erhältlich ist, aus der Säure **5a** unter Vermeidung jeglicher Temperaturbelastung dargestellt und wie mit **2** verfahren. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in der Tab. zusammengestellt¹⁷⁾.

Tab.: Kinetische und thermodynamische Daten für das Gleichgewicht **2** ⇌ **3**

<i>T</i> (°C)	<i>k</i> ₁ + <i>k</i> ₂ (min ⁻¹)	<i>K</i>	Reaktion	Δ <i>H</i> [‡] (kcal/mol)	Δ <i>S</i> [‡] (cal/mol·Grad)
100	1.46 · 10 ⁻³	1.56	2 $\xrightarrow{k_1}$ 3	21.7	-23.6
120	7.68 · 10 ⁻³	1.45	3 $\xrightarrow{k_2}$ 2	21.2	-23.9
140	2.67 · 10 ⁻²	1.46			

Die Aktivierungsenthalpien Δ*H*[‡] für den Pyranringschluß der Säurechloride unterscheiden sich kaum von den früher an Aldehyden für diese Valenzisomerisierung ermittelten Größen¹⁵⁾. Dagegen sind die Aktivierungsentropien Δ*S*[‡] viel stärker negativ.

Wird reines **1**, wie zuvor **2** und **3**, 12 Stunden in Tetrachlorkohlenstoff auf 80°C erhitzt, so lassen sich nach Methanolzugabe 72.3% **2** und 27.7% **3** ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisen, was mit den präparativen Befunden gut übereinstimmt.

Mit steigender Temperatur stellt sich das Gleichgewicht mit dem thermodynamisch weniger stabilen **3**, für dessen Bildung die Ringöffnung der Zwischenstufe **B** sterisch günstiger erscheint, zunehmend rasch ein. Die Gleichgewichtslage selbst ist mit ca. 60 Mol-% **2**

¹⁴⁾ R. N. McDonald und R. A. Krueger, J. Org. Chem. **28**, 2542 (1964).

¹⁵⁾ Frühere Untersuchungen zum Mechanismus der 1,5-Pentadien-Sauerstoffverschiebung siehe: A. Roedig, G. Märkl, F. Frank, R. Kohlhaupt und M. Schlosser, Chem. Ber. **100**, 2730 (1967); A. Roedig, H. A. Renk, V. Schaal und D. Scheutzow, ebenda **107**, 1136 (1974). Die dort (auf S. 1137) wiedergegebene sterische Zuordnung der Säurechloride und Carbonsäuren muß 2/3 und 4/5 dieser Arbeit entsprechend richtiggestellt werden.

¹⁶⁾ A. Roedig, H. A. Renk, V. Schaal und D. Scheutzow, Chem. Ber. **107**, 1136 (1974).

¹⁷⁾ Die Anregung zu diesen Untersuchungen verdanken wir den Herausgebern der Chemischen Berichte.

und 40 Mol-% **3** kaum temperaturabhängig, da sich die Energieinhalte der stereoisomeren Säurechloride nur sehr geringfügig unterscheiden. Für die freie Energie der Reaktion $\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K$ ergibt sich für $T = 120^\circ\text{C}$ der Wert 290 cal/mol.

Daß im Verlaufe der 1,5-Pentadien-Sauerstoffverschiebung von **1** über die Pyranzwischenstufen **A** und **B** kinetisch kontrolliert bevorzugt das stabilere Säurechlorid **2** gebildet wird, erklärt sich wahrscheinlich durch den *cis*-Effekt der Chlorsubstituenten¹⁸⁾, welcher den sterischen Einfluß des Phenylkerns überspielt. Eine der Gleichgewichtseinstellung $\mathbf{2} \rightleftharpoons \mathbf{B} \rightleftharpoons \mathbf{3}$ ähnliche Isomerisierung über eine 2*H*-Pyranzwischenstufe wurde von Schiess et al.¹⁹⁾ am *Z*-2-Styryl-3,4,5,6-tetrahydrobenzaldehyd beobachtet, der sich bei 100°C fast quantitativ in das *E*-Isomere umlagert. In diesem Fall ist also, wie erwartet, dasjenige Stereoisomere thermodynamisch stabiler, bei dessen Bildung im Ringöffnungsprozeß der Zwischenstufe der Phenylkern vom Pyranring weggedreht wird.

Temperaturunabhängige Gleichgewichte wurden kürzlich für die Cope-Umlagerung des 2-Phenyl- und 2,5-Diphenyl-1,5-hexadiens nachgewiesen²⁰⁾. Mit unserer Umlagerung wegen der Mitbeteiligung einer Zwischenstufe besser vergleichbar ist das klassische Gleichgewicht der Mutarotation von α - und β -D-Glucose ($\Delta G^0 = 340$ cal/mol bei 25°C)²¹⁾. Ein wesentlicher Unterschied besteht aber darin, daß bei der Mutarotation die stabilen Isomeren cyclisch gebaut sind und die instabile Zwischenstufe offenkettig ist, also gerade umgekehrt wie in unserem Fall.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sagen wir unseren besten Dank für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Gerät 157 G und die ¹H-NMR-Spektren mit dem Varian-Gerät A 60 aufgenommen.

Umlagerung des Ketons **1** zu den Säurechloriden **2/3**

a) *Aufarbeitung durch Destillation*: 218,0 g nach Lit.²⁾ aus 255,0 g Keton **1** dargestelltes Säurechloridgemisch **2/3** vom Sdp. 113–120°C/0,4 Torr werden in trockenem Petrolether (30–50°C) gelöst 24 h bei 0°C aufbewahrt. Dabei kristallisieren 121,0 g (55%) (*Z,Z*)-2,3,4,5-Tetrachlor-5-phenyl-2,4-pentadienoylchlorid (**2**) vom Schmp. und Misch-Schmp.²⁾ 60–61,5°C (aus Petrolether 30–50°C) aus. Nach Einengen der Mutterlauge i. Vak. lassen sich nach längerer Zeit bei 0°C weitere 6,5 g (3%) kristallisiertes **2** abtrennen. Die verbleibende Lösung wird weiter auf 100–120 ml eingengt und auf –75°C gekühlt. Die abgeschiedenen Kristalle (Gemisch von **2** und **3**) werden bei –10°C Außentemperatur mit Petrolether (30–50°C) unter Abkühlung auf –75°C mehrfach fraktioniert umkristallisiert. Auf diese Weise werden schließlich neben weiterem **2** 5 mg (*Z,E*)-2,3,4,5-Tetrachlor-5-phenyl-2,4-pentadienoylchlorid (**3**) als rein weißes Pulver vom Schmp. 24,5 bis 25,5°C erhalten. – IR (KBr): 1760 (CO), 1550 cm⁻¹ (aufgespalten, C=C).

b) *Aufarbeitung ohne Destillation mit nachfolgender Hydrolyse*: 22,0 g (70 mmol) Keton **1** werden in 20 ml absol. CCl₄ unter strengem Feuchtigkeitsausschluß so lange zum Sieden erhitzt, bis die CO-Bande von **1** (1681 cm⁻¹) im IR-Spektrum vollständig verschwunden ist (ca. 12 h). Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wird das braune Öl mit 50 ml 15proz. wäbr. Natronlauge

¹⁸⁾ E. L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, 1. Aufl., S. 409, Verlag Chemie, Weinheim 1966.

¹⁹⁾ P. Schiess, R. Seeger und Chr. Suter, Helv. Chim. Acta **53**, 1713 (1970).

²⁰⁾ M. J. S. Dewar und L. E. Wade jr., J. Am. Chem. Soc. **99**, 4417 (1977).

²¹⁾ T. M. Lowry, J. Chem. Soc. **83**, 1314 (1903); J. Meyer, Z. Phys. Chem. (Leipzig) **62**, 59 (1908); J. M. Nelson und F. M. Beegle, J. Am. Chem. Soc. **41**, 570 (1919); H. S. Isbell und W. M. Pigman, J. Org. Chem. **1**, 504 (1937); M. Rundrun und D. F. Shaw, J. Chem. Soc. **1965**, 52.

2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Ansäuern mit konz. Salzsäure wird ausgeethert. Der beim Eindampfen der getrockneten Etherlösung verbleibende kristalline Rückstand wird in siedendem Benzol aufgenommen, worauf sich beim Abkühlen 0.4 g (1.8%) (*Z,E*)-2,3,4,5-Tetrachlor-5-phenyl-2,4-pentadiensäure (**5a**) vom Schmp. und Misch-Schmp.²⁾ 158–160°C abscheiden. Nach Abtrennung von **5** wird die Benzollösung i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Benzin (90–110°C) umkristallisiert. Man erhält 14.6 g (70%) (*Z,Z*)-2,3,4,5-Tetrachlor-5-phenyl-2,4-pentadiensäure (**4a**) vom Schmp. und Misch-Schmp.⁴⁾ 120–121°C.

Säurechloridgemisch 2/3 aus der Carbonsäure 5a: 20.0 g (64 mmol) reine Säure **5a** vom Schmp. 160°C werden mit 13.4 g (64 mmol) PCl_5 verrührt. Nach 3 h Erhitzen auf 100°C wird das gebildete POCl_3 bei 12 Torr entfernt und das verbleibende braune Öl zweimal i. Hochvak. fraktioniert. 7.6 g gelbes Öl vom Sdp. 84–86°C/0.01 Torr werden in Petrolether (30–50°C) 4 Tage bei 0°C aufbewahrt, wobei 2.7 g (35.5%) Säurechlorid **2** vom Schmp. 60–61.5°C auskristallisieren. Nach Abtrennung von **2** wird die Lösung i. Vak. eingedampft und das verbleibende Öl (4.9 g) wie zuvor beschrieben mit 15proz. wäbr. Natronlauge in die Carbonsäuren übergeführt. Das Rohprodukt (Schmp. 135–150°C) wird aus viel Benzol umkristallisiert, wobei 2.5 g Säure **5a** vom Schmp. 159–160°C zurückgewonnen werden (35% **3** entsprechend).

Thermische Isomerisierung des Säurechlorids 2: 25.0 g (80 mmol) reines kristallisiertes Säurechlorid **2** werden 24 h unter strengem Feuchtigkeitsausschluß auf 130°C erhitzt. Das bräunliche Öl wird, in Petrolether (30–50°C) gelöst, 24 h bei 0°C aufbewahrt, wobei sich 10.8 g (43%) unverändertes **2** vom Schmp. 60–61.5°C abscheiden. Nach dessen Abtrennung wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand wie zuvor mit Natronlauge in die Carbonsäuren übergeführt. Durch Umkristallisation aus viel Benzol werden 6.6 g Säure **5a** vom Schmp. 159–160°C (28% **3** entsprechend) erhalten.

Verschiebung des Gleichgewichts $2 \rightleftharpoons 3$ durch Entzug von 2: 17.0 g konstant bei 84–86°C/0.01 Torr siedendes, durch Umlagerung von **1** in siedendem CCl_4 dargestelltes Isomerenmisch 2/3 werden mit dem gleichen Vol. Petrolether (30–50°C) bei 0°C verrührt. Auskristallisiertes **2** wird abgesaugt und das Öl nach Entfernen des Petrolethers i. Vak. erneut bei 0.01 Torr destilliert. Dann wird **2** wie zuvor abgetrennt. Nach viermaliger Wiederholung dieser Prozedur erhält man insgesamt 14.6 g (86%) **2** vom Schmp. 60–61°C.

(Z)- α,β -Dichlorcinnamoylchlorid (7)

a) Aus (*Z*)- α,β -Dichlorzimtsäure: 8.8 g (40 mmol) **6** (Schmp. 121°C)⁵⁾ werden tropfenweise mit 10.0 g (84 mmol) Thionylchlorid versetzt und anschließend 2 h zum Sieden erhitzt. Durch Destillation erhält man 8.3 g (88%) gelbes, stechend riechendes Öl vom Sdp. 75°C/0.05 Torr, $n_D^{20} = 1.5894$ (Lit.⁷⁾ Sdp. 75–78°C/0.05 Torr, $n_D^{20} = 1.5894$. – IR (kap. Schicht): 1755 (C=O), 1555 cm^{-1} (C=C). – ¹H-NMR (CDCl_3/TMS ext.): $\delta = 7.45$ (s).

b) Aus Phenylpropioisäure: Nach Lit.⁷⁾ mit Phosphor(V)-chlorid, jedoch wird abweichend davon je 3 h auf 100 und 150°C erhitzt. Reinausb. 70%.

(Z)- α,β -Dichlorzimtaldehyd (8): In 1.50 g (35 mmol) Ethenimin und 3.54 g (35 mmol) trockenes Triethylamin in 40 ml absol. Ether werden in 1 h unter Feuchtigkeitsausschluß 8.20 g (34.6 mmol) **7** so langsam eingerührt, daß die Temp. –15°C nicht übersteigt. Nach 30 min wird auf –95°C gekühlt und im Verlauf von 1.5 h 1.00 g (26 mmol) Lithiumalanat in 50 ml Ether eingetragen. Nach weiteren 2 h werden bei –75°C 10 ml 96proz. Ethanol und bei –50°C 70 ml 2 N H_2SO_4 zugefügt. Die Etherlösung wird nach mehrmaligem Ausschütteln der wäbr. Phase i. Vak. auf ca. 40 ml eingeeengt und mit dem gleichen Vol. gesättigter NaHSO_3 -Lösung 12 h bei Raumtemp. gerührt. Man isoliert 14.0 g Hydrogensulfitverbindung, deren Zerlegung mit gesättigter Na_2CO_3 -Lösung nach Lit.²²⁾ 4.1 g (58%) farblose Kristalle vom Schmp. 36°C (aus Petrolether 30–50°C) liefert. – IR

²²⁾ A. Roedig und G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. **659**, 1 (1962).

(KBr): 1680 (C=O), 1575–1555 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS ext.}$): $\delta = 7.50$ (s, 5H), 9.30 (s, 1H). – MS (70 eV): $m/e = 200$ (M^+ , bez. auf ^{35}Cl).

$\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$ (201.1) Ber. C 53.76 H 3.01 Cl 35.27 Gef. C 53.65 H 3.01 Cl 35.52

2,4-Dinitrophenylhydrazon von 8: Aus 0.2 g **8** in 5 ml Ethanol mit 0.4 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2 ml halbkonz. Schwefelsäure und 10 ml Ethanol. Ausb. fast quantitativ, rote glänzende Schuppen vom Schmp. 247 °C (aus Ethanol/Wasser). – IR (KBr): 3260 (NH), 1615 (C=N), 1335 cm^{-1} (NO_2).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4$ (381.2) Ber. Cl 18.60 N 14.69 Gef. Cl 18.60 N 14.12

(*E,Z*)-4,5-Dichlor-5-phenyl-2,4-pentadiensäure-methylester (**9**): Zu 5.0 g (15 mmol) in 40 ml trockenem Benzol aufgeschlämmt (Methoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran (Schmp. 162 °C) werden 3.2 g (15.9 mmol) **8** in 20 ml Benzol getropft, wobei das Ylid vollständig in Lösung geht. Man erhitzt 2 h zum Sieden, destilliert das Benzol ab und verrührt den Rückstand mit 200 ml Benzin (50–70 °C). Nach Abfiltrieren des Triphenylphosphinoxids wird eingedampft und aus Methanol/Wasser (5:1) umkristallisiert. Ausb. 4.0 g (95%) farblose Nadeln vom Schmp. 71 °C. – IR (KBr): 1710 (C=O), 1615 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS ext.}$): $\delta = 7.48$ (s, 5H), 7.28 (d, 1H, $J = 15$ Hz), 6.30 (d, 1H, $J = 15$ Hz), 3.75 (s, 3H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_2$ (257.1) Ber. C 56.05 H 3.92 Cl 27.57 Gef. C 55.98 H 4.22 Cl 27.10

(*Z*)-2,3-Dibrom-4,5-dichlor-5-phenyl-4-pentensäure-methylester (**10**): 16.65 g (64.7 mmol) **9** in 150 ml absol. CCl_4 werden tropfenweise mit 10.3 g (64.7 mmol) trockenem Brom in 25 ml CCl_4 versetzt. Man rührt noch 2 h bei 40 °C und dampft i. Vak. ein. Die Destillation des rötlichen Öls liefert 24.4 g (90%) gelbe hochviskose Flüssigkeit vom Sdp. 154 °C/0.05 Torr. Durch Säulenchromatographie über Kieselgel (Woelm, Korngröße 0.05–0.2 mm) mit Petrolether/Benzol (4:1) erhält man ein farbloses Öl, aus dem sich durch Lösen in wenig Petrolether (30–50 °C) und Abkühlen auf –78 °C 21.0 g (77%) farblose Kristalle vom Schmp. 84 °C (aus Benzin 50–70 °C) isolieren lassen. – IR (KBr): 1740 (C=O), 1600 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS ext.}$): $\delta = 7.42$ (s, 5H), 5.30 (d, 1H, $J = 14$ Hz), 4.75 (d, 1H, $J = 14$ Hz), 3.90 (s, 3H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$ (416.9) Ber. C 34.57 H 2.41 Br + Cl 55.33
Gef. C 34.76 H 2.59 Br + Cl 55.00

(*Z*)-4,5-Dichlor-5-phenyl-4-penten-2-insäure (**11**): 18.0 g (43.2 mmol) **10** in 150 ml mit Wasser gesättigtem *tert*-Butylalkohol werden mit 6.9 g (172 mmol) Natriumhydroxid in 25 ml Wasser 12 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wird die gelbe zähflüssige Reaktionsmischung i. Vak. eingedampft und der Rückstand 12 h bei 0.05 Torr und Raumtemp. getrocknet. Das trockene Salzmisch wird mit ca. 80 ml warmem Wasser angerührt und auf 0 °C abgekühlt, worauf sich das Natriumsalz von **11** ziemlich vollständig abscheidet. Das Salz wird in ca. 70 ml Wasser bei 40 °C gelöst und die Säure unter Eiskühlung durch tropfenweise Zugabe von konz. Salzsäure ausgefällt. Rohausb. 8.2 g (77%) schwach gelbe, pulverige Substanz vom Schmp. 125 °C (aus Benzin 50–70 °C). – IR (KBr): 3200–2900 (OH), 1685 (C=O), 1610 (C=C), 2198 cm^{-1} (C≡C). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS ext.}$): $\delta = 7.85$ –7.35 (m, 5H), 9.50 (s, 1H).

$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$ (242.1) Ber. C 54.80 H 2.50 Cl 29.41 Gef. C 54.68 H 2.99 Cl 29.41

3,4,5-Trichlor-6-phenyl-2-pyron (**14**): 0.40 g (1.67 mmol) **11** in 50 ml CCl_4 werden bei 0 °C so lange mit trockenem Chlorgas behandelt, bis die C≡C-Bande bei 2198 cm^{-1} im IR-Spektrum verschwunden ist. Durch Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man ein braunes hochviskoses Öl [IR: 3100–2950 (OH), 1710 cm^{-1} (C=O)], dessen Destillation im Kugelrohrföfen bei 0.05 Torr (Badtemp. 150 °C) 0.17 g (37%) farblose Kristalle vom Schmp. 112 °C ergibt. – IR (KBr): 1740 cm^{-1} (CO) [Lit.⁴⁾ Schmp. 113 °C. – IR (KBr): 1739 cm^{-1}].

2,2,3,5-Tetrachlor-5-phenyl-3,4-pentadiensäure (**13**): 1.5 g (6.2 mmol) **11** in 100 ml trockenem CCl_4 werden mit 0.3 g wasserfreiem Kupfer(II)-chlorid versetzt und bei 0 °C unter Belichtung mit

einer 500-Watt-Lampe mit trockenem Chlorgas behandelt, bis die $C\equiv C$ -Bande bei 2198 cm^{-1} im IR-Spektrum vollständig verschwunden ist. Nach Vertreiben des überschüssigen Chlors mit trockenem Stickstoff, Filtrieren und Eindampfen i. Vak. wird das verbleibende gelbe Öl in Petrolether (30–50°C) gelöst. Bei -78°C scheiden sich 1.0 g (51%) eines farblosen Pulvers vom Schmp. $120-121^\circ\text{C}$ ab. — IR (KBr): 1950 cm^{-1} ($C=C=C$). MS (70 eV): $m/e = 310$ (M^+ , bez. auf ^{35}Cl).

$C_{11}H_6Cl_4O_2$ (312.0) Ber. C 42.34 H 1.94 Cl 45.45 Gef. C 41.72 H 1.99 Cl 45.48

1,1,2-Trichlor-4-phenyl-1-buten-3-in (**12**): 0.40 g **13** (1.8 mmol) in 30 ml trockenem Dimethylformamid werden mit 0.3 g wasserfreiem Natriumcarbonat in N_2 -Atmosphäre 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von Eis/Wasser wird ausgeethert, die Etherphase gut mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Die Destillation im Kugelrohrföfen bei 0.05 Torr (Badtemp. 150°C) liefert 0.25 g (60%) farblose Flüssigkeit. — IR (kap. Schicht): 2200 ($C\equiv C$), 1560 cm^{-1} ($C=C$)¹².

(Z,Z)-2,3,4,5-Tetrachlor-5-phenyl-2,4-pentadiensäure (**4a**): Zu 2.0 g (8.3 mmol) **11** in 2 ml absol. Dimethylformamid werden bei Raumtemp. unter Rühren 15.0 g (127 mmol) Thionylchlorid getropft. Man erhitzt 2 h zum Sieden, destilliert das Thionylchlorid i. Vak. ab und rührt das zurückbleibende zähe Öl 2 h mit 150 ml 2 N NaOH bei Raumtemp. Nach Ausschütteln mit Ether wird die wäßr. Phase mit 2 N HCl angesäuert und mehrmals mit Ether extrahiert. Die mit Wasser gewaschene und über Magnesiumsulfat getrocknete Etherlösung hinterläßt beim Eindampfen i. Vak. eine gelbe hochviskose Flüssigkeit, deren Lösung in Petrolether (30–50°C) auf -78°C abgekühlt wird. Beim Anreiben scheiden sich 0.65 g (25%) schwach gelbe Kristalle vom Schmp. und Misch-Schmp.²⁾ $120-121^\circ\text{C}$ ab (aus Benzin $50-70^\circ\text{C}$). — IR (KBr): 1700 cm^{-1} ($C=O$), 1555 ($C=C$). — $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3/TMS$ ext.): $\delta = 9.50$ (s, 1 H), 7.48 (s, 5 H).

(Z,E)-2,3,4,5-Tetrachlor-5-phenyl-2,4-pentadienoylchlorid (**3**): 4.0 g (14.4 mmol) **5a** vom Schmp. 160°C werden mit 4.5 g (21.6 mmol) Phosphor(V)-chlorid 24 h bei Raumtemp. zu einem Brei verrührt. Zur Abtrennung von **3** wird das Gemisch mehrmals mit absol. Petrolether (30–50°C) extrahiert und jeweils vom schwerlöslichen Phosphor(V)-chlorid abgesaugt. Nach Abdampfen des Petrolethers bei 12 Torr und Raumtemp. wird das Phosphoroychlorid bei 0.001 Torr und Raumtemp. entfernt. Man erhält 3.7 g (87%) **3** als gelbliche Flüssigkeit, dessen sterische Einheitlichkeit durch Überführung einer Probe in den Methylester **5b** $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch kontrolliert wurde ($\delta = 3.83$, TMS intern).

Kinetische Messungen: Je 0.4 g Säurechlorid **2** bzw. **3** werden mit 0.8 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff im NMR-Röhrchen eingeschmolzen und im Ultrathermostaten auf die gewünschte Temperatur gebracht. Nach einer bestimmten Zeit werden die Röhrchen rasch auf -78°C abgekühlt, bei Raumtemp. geöffnet und der Inhalt zur Überführung in die Methylester **4b** bzw. **5b** mit ca. 0.2 ml absol. Methanol gut durchgeschüttelt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit dem Varian-Gerät T 60 (TMS interner Standard) im Bereich 2–5 ppm aufgenommen. Sie zeigen außer den Singulets von **4b** bei $\delta = 3.63$ und von **5b** bei 3.83 jeweils noch das des überschüssigen Methanols bei $\delta = 3.36$. Bei jeder Meßtemperatur (100, 120 und 140°C) wurde die Reaktion in insgesamt 8 Zeitintervallen bis zur Konstanz des Spektrums verfolgt. Die jeweilige Konzentration von **2** und **3** in Molprozent zur Zeit t ergibt sich durch die mehrmalige Integration der zugehörigen $^1\text{H-NMR}$ -Signale.

Die Berechnung der Kinetik erfolgte nach Lit.²³⁾ für eine reversible Reaktion erster Ordnung, wobei die Regressionsgerade für $k_1 + k_2$ an der Rechenanlage TR 440 berechnet und mit einem Calcomp Plotter gezeichnet wurde (statistischer Fehler 1.5–2.5%). Die Aktivierungsparameter wurden ebenfalls graphisch ermittelt. Die K -Werte der Tab. liegen innerhalb der statistischen Fehlergrenze. Für ΔH^\ddagger beträgt der statistische Fehler 2.8–3.7% und für ΔS^\ddagger 4.2%.

²³⁾ R. Huisgen in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. III/1, S. 135, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955.