

Thermisch instabile Allene, XII¹⁾

(1,3,3-Trichlor-1,2-propadienyl)benzol

Alfred Roedig* und Norbert Detzer

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

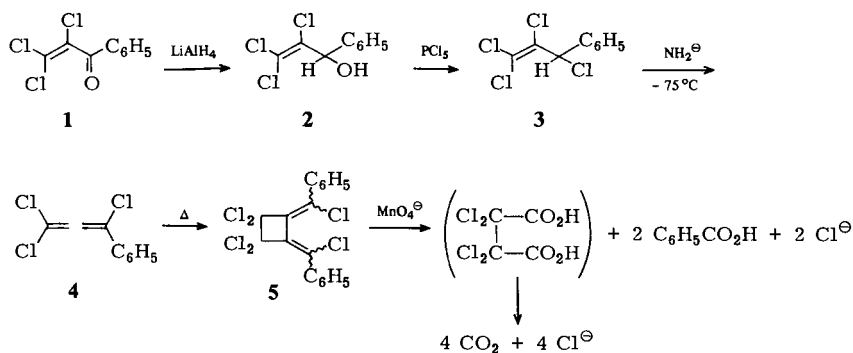
Eingegangen am 3. November 1981

Thermally Unstable Allenes, XII¹⁾

(1,3,3-Trichloro-1,2-propadienyl)benzene

The thermally unstable allene **4** is prepared from the ketone **1** via the intermediates **2** and **3**. It dimerizes at room temperature to **5**, whose structure is proven by permanganate degradation.

Perchlorallen, Perbromallen sowie Trichlorallen und verschiedene Substitutionsprodukte desselben sind thermisch instabil. Im Temperaturbereich -50 bis 0°C dimerisieren sie einheitlich zu Derivaten des 1,2-Dimethylencyclobutans²⁾. Die Darstellung der ebenfalls ziemlich instabilen Titelverbindung **4** und ihres Dimeren **5** wurde noch nicht beschrieben.



Durch Reduktion des Ketons **1**³⁾ mit Lithiumalanat und Umsetzung des Carbinols **2** mit Phosphor(V)-chlorid in hoher CCl_4 -Verdünnung ist die Allenvorstufe **3** ohne Allylumlagerung in guter Ausbeute erhältlich. Ihre Dehydrochlorierung gelingt mit Natriumamid und Ammoniak in flüssigem Propan bei -75°C , wobei **4** kristallin anfällt. Die Substanz zeigt im IR-Spektrum (kap. Schicht) die charakteristische Allenbande bei 1946 cm^{-1} und wandelt sich bei Raumtemperatur in ein zähes, hellgelbes Öl um, aus dem sich das Dimere **5** in 70proz. Ausbeute kristallin isolieren läßt. Es kann auch direkt aus **3** mit Natriummethylat in Ethanol dargestellt werden. Sein UV-Spektrum stimmt im Habitus und in der Lage der Maxima bei 300 und 312 nm (*n*-Heptan) gut mit den Spektren der Dimeren von Perchlorallen⁴⁾, Trichlor(ethoxycarbonyl)allen⁵⁾ und Trichlorallen-carbonitril¹⁾ überein.

Theoretisch sind für ein 1,2-Dimethylencyclobutan-Derivat drei Strukturen denkbar, von denen **5** aus Analogiegründen^{1,5)} am wahrscheinlichsten ist. Beim Permanganatabbau von **5** sind zwei mol Benzoesäure und, falls diese unter den Versuchsbedingungen stabil ist, ein mol Tetrachlorberneinstsäure⁶⁾ zu erwarten.

Bei der Behandlung des Dimeren mit Kaliumpermanganat in wäßrigem Aceton wurden 93.5% der **5** entsprechenden Benzoesäuremenge isoliert. Tetrachlorberneinstsäure war nicht nachweisbar, wohl aber 100% des bei ihrem Zerfall zu erwartenden CO₂ und 92.5% der für die Bildung von sechs Cl[⊖]-Ionen berechneten Menge. Im Kontrollversuch lieferte reine Tetrachlorberneinstsäure unter den gleichen Bedingungen 100% CO₂ und 90% der vier Cl[⊖]-Ionen entsprechenden Menge.

Die Substituentenstellung in den Dimeren **5** entspricht der in den Dimeren anderer trichlorsubstituierter Allene mit mesomeriefähigen und sterisch anspruchsvollen Gruppen^{1,5)}. Die *trans,trans*-Konfiguration (Außenstellung) der Phenylkerne in den exocyclischen Methylengruppen von **5** ist zwar sehr wahrscheinlich, aber nicht bewiesen.

Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer Gerät 157 G. – UV (*n*-Heptan, λ_{max} (lg ε)): Beckman Gerät DBGT.

α-(1,2,2-Trichlorethyl)benzylmethanol (**2**): 78.5 g (0.33 mol) (Trichlorvinyl)phenylketon (**1**)³⁾ in 160 ml absol. Ether werden bei Raumtemp. tropfenweise zu 3.8 g (0.10 mol) LiAlH₄ in 140 ml absol. Ether getropft. Nach weiteren 2 h Rühren wird etwas Essigester zugegeben und mit Eis und 2 N H₂SO₄ versetzt. Aus der mit Wasser gewaschenen und über Na₂SO₄ getrockneten Etherlösung isoliert man durch Destillation 60.0 g (76%) farblose, geruchlose Flüssigkeit vom Sdp. 95–96°C/0.05 Torr, $n_D^{20} = 1.5813$.

C₉H₇Cl₃O (237.5) Ber. C 45.50 H 2.97 Cl 44.78 O 6.74
Gef. C 45.10 H 3.12 Cl 44.60 O 7.00

(1,2,3,3-Tetrachlor-2-propenyl)benzol (**3**): 22.2 g (0.90 mol) **2** in 50 ml absol. CCl₄ werden unter Feuchtigkeitsausschluß portionsweise mit 20.8 g (0.10 mol) Phosphor(V)-chlorid so langsam verrührt, daß die Temperatur 50°C nicht übersteigt. Man erhitzt noch 3 h unter Rückfluß, gießt auf Eis und wäscht die organische Phase mehrfach mit 5proz. NaHCO₃-Lösung und Wasser. Nach Trocknen über CaCl₂ wird i. Vak. eingedampft. Durch Destillation erhält man 22.8 g (94%) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 84–85°C/0.1 Torr, $n_D^{20} = 1.5809$.

C₉H₆Cl₄ (256.0) Ber. C 42.23 H 2.36 Cl 55.41 Gef. C 42.08 H 2.38 Cl 55.27

(1,3,3-Trichlor-1,2-propadienyl)benzol (**4**): Unter strengem Feuchtigkeitsausschluß werden zu 2.56 g (10 mmol) **3** bei –75°C im Stickstoffstrom 300 ml reines Propan und 50 ml trockenes Ammoniak einkondensiert. Anschließend rührt man in 2 h in kleinen Portionen 1.1 g (25 mmol) trockenes benzolfreies Natriumamid ein. Nach weiteren 20 h Rühren wird wie in Lit.⁷⁾ für Trichlorallen angegeben aufgearbeitet. Aus der Propanlösung isoliert man 1.85 g (82%) farblose, seidig glänzende Kristalle. Schmp. < 0°C. – IR (kap. Schicht): 1946 cm⁻¹ (C=C=C).

1,1,2,2-Tetrachlor-3,4-bis(chlorphenylmethyl)cyclobutan (**5**)

a) Aus **4**: 1.85 g (85 mmol) **4** in 50 ml absol. Petrolether (30–50°C) werden unter Feuchtigkeitsausschluß 48 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Beim Eindampfen i. Vak. bleibt ein zähes, gelbes Öl zurück, aus dem sich beim Verreiben mit 10 ml absol. Methanol 1.3 g (70%) kristallin abscheiden. Farblose Kristalle vom Schmp. 130–131°C (aus Methanol).

C₁₈H₁₀Cl₆ (439.0) Ber. C 49.24 H 2.30 Cl 48.45 Gef. C 49.21 H 2.36 Cl 48.26

b) *Aus 3*: Zu 5.1 g (20 mmol) **3** in 50 ml absol. Ethanol werden 0.50 g (22 mmol) Natrium in 50 ml absol. Ethanol unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. getropft. Nach 48 h wird filtriert, die Lösung i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Ether und Wasser aufgenommen, die Etherlösung über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Ausb. 1.0 g (23%) Kristalle vom Schmp. 130–131 °C (aus Methanol).

Oxidativer Abbau von 5: 440 mg (1.0 mmol) **5** werden in 40 ml reinem Aceton mit 1.5 g fein gepulvertem Kaliumpermanganat in 5 ml Wasser 3 d bei Raumtemp. gerührt. Das gebildete CO_2 wird mit Reinststickstoff in gesättigte Barytlauge getrieben. Das Bariumcarbonat wird unter Stickstoff abgesaugt, getrocknet und gravimetrisch bestimmt. Gef. 700 mg $\text{BaCO}_3 \cong 4$ mmol CO_2 . Die Acetonlösung wird mit 50 ml Wasser verdünnt und überschüssiges Kaliumpermanganat mit schwefliger Säure reduziert. Das Mangandioxid wird abgesaugt und ebenso wie die wäßrige Phase 3 h mit Ether kontinuierlich extrahiert. Die vereinigten Etherlösungen werden fünfmal mit 5proz. NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt. Diese Lösung wird vorsichtig mit konz. Schwefelsäure angesäuert und im Flüssigkeitsextraktor mit Ether ausgezogen. Aus der über Na_2SO_4 getrockneten Etherlösung isoliert man durch Eindampfen i. Vak. 228 mg Benzoesäure, Schmp. 120–122 °C (2 mmol, 244 mg). Die vom Mangandioxid abgesaugte wäßrige Lösung wird nach der Extraktion mit Ether und Wasser und verd. Salpetersäure so auf 1000 ml aufgefüllt, daß der pH-Wert 2.6 beträgt. Je 10 ml werden potentiometrisch mehrfach mit 0.1 N AgNO_3 -Lösung titriert. Gef. Mittelwert 206 mg Cl^- (213 mg Cl^- , 6 mmol).

-
- 1) XI. Mitteil.: A. Roedig, N. Detzer, W. Mann und W. Ritschel, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1969.
 - 2) N. Detzer und A. Roedig, Tetrahedron **27**, 5697 (1971), dort weitere Literatur.
 - 3) J. Boeseken und P. Dujardin, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **32**, 103 (1913).
 - 4) A. Roedig, F. Bischoff, B. Heinrich und G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. **670**, 8 (1963).
 - 5) A. Roedig und N. Detzer, Liebigs Ann. Chem. **749**, 153 (1971).
 - 6) H. Klug, Liebigs Ann. Chem. **677**, 67 (1964).
 - 7) A. Roedig und N. Detzer, Angew. Chem. **80**, 482 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 471 (1968).

[385/81]