

Thermisch instabile Allene, XII<sup>1)</sup>

## (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

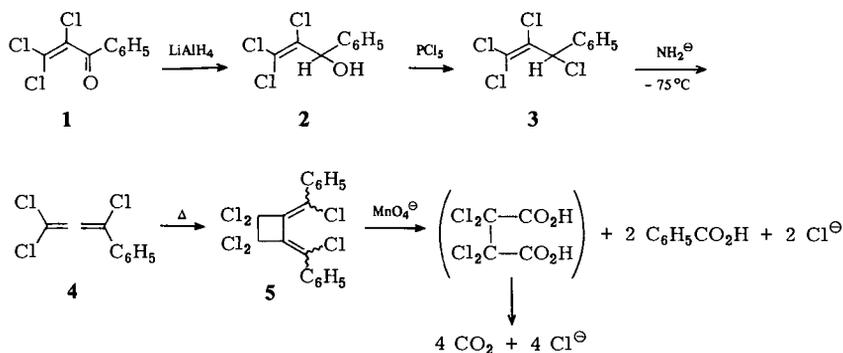
Eingegangen am 3. November 1981

Thermally Unstable Allenes, XII<sup>1)</sup>

## (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  $0^\circ\text{C}$  dimerisieren sie einheitlich zu Derivaten des 1,2-Dimethylencyclobutans<sup>2)</sup>. Die Darstellung der ebenfalls ziemlich instabilen Titelverbindung **4** und ihres Dimeren **5** wurde noch nicht beschrieben.



Durch Reduktion des Ketons **1**<sup>3)</sup> mit Lithiumalanat und Umsetzung des Carbinols **2** mit Phosphor(V)-chlorid in hoher  $\text{CCl}_4$ -Verdünnung ist die Allenvorstufe **3** ohne Allylumlagerung in guter Ausbeute erhältlich. Ihre Dehydrochlorierung gelingt mit Natriumamid und Ammoniak in flüssigem Propan bei  $-75^\circ\text{C}$ , wobei **4** kristallin anfällt. Die Substanz zeigt im IR-Spektrum (kap. Schicht) die charakteristische Allenbande bei  $1946 \text{ cm}^{-1}$  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 Perchlorallen<sup>4)</sup>, Trichlor(ethoxycarbonyl)allen<sup>5)</sup> und Trichlorallen-carbonitril<sup>1)</sup> überein.

Theoretisch sind für ein 1,2-Dimethylencyclobutan-Derivat drei Strukturen denkbar, von denen **5** aus Analogiegründen<sup>1,5)</sup> am wahrscheinlichsten ist. Beim Permanganatabbau von **5** sind zwei mol Benzoesäure und, falls diese unter den Versuchsbedingungen stabil ist, ein mol Tetrachlorberneinsteinsäure<sup>6)</sup> zu erwarten.

Bei der Behandlung des Dimeren mit Kaliumpermanganat in wäßrigem Aceton wurden 93.5% der **5** entsprechenden Benzoesäuremenge isoliert. Tetrachlorberneinsteinsäure war nicht nachweisbar, wohl aber 100% des bei ihrem Zerfall zu erwartenden CO<sub>2</sub> und 92.5% der für die Bildung von sechs Cl<sup>⊖</sup>-Ionen berechneten Menge. Im Kontrollversuch lieferte reine Tetrachlorberneinsteinsäure unter den gleichen Bedingungen 100% CO<sub>2</sub> und 90% der vier Cl<sup>⊖</sup>-Ionen entsprechenden Menge.

Die Substituentenstellung in den Dimeren **5** entspricht der in den Dimeren anderer trichlorsubstituierter Allene mit mesomeriefähigen und sterisch anspruchsvollen Gruppen<sup>1,5)</sup>. 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<sub>max</sub> (lg ε)): Beckman Gerät DBGT.

*α*-(1,2,2-Trichlorethenyl)benzylmethanol (**2**): 78.5 g (0.33 mol) (Trichlorvinyl)phenylketon (**1**)<sup>3)</sup> in 160 ml absol. Ether werden bei Raumtemp. tropfenweise zu 3.8 g (0.10 mol) LiAlH<sub>4</sub> in 140 ml absol. Ether getropft. Nach weiteren 2 h Rühren wird etwas Essigester zugegeben und mit Eis und 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt. Aus der mit Wasser gewaschenen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten Etherlösung isoliert man durch Destillation 60.0 g (76%) farblose, geruchlose Flüssigkeit vom Sdp. 95–96°C/0.05 Torr,  $n_D^{20} = 1.5813$ .

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub>O (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. CCl<sub>4</sub> 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. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser. Nach Trocknen über CaCl<sub>2</sub> wird i. Vak. eingedampft. Durch Destillation erhält man 22.8 g (94%) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 84–85°C/0.1 Torr,  $n_D^{20} = 1.5809$ .

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub> (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.<sup>7)</sup> 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<sup>-1</sup> (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).

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>6</sub> (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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$ . 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.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung ausgeschüttelt. Diese Lösung wird vorsichtig mit konz. Schwefelsäure angesäuert und im Flüssigkeitsextraktor mit Ether ausgezogen. Aus der über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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  $\text{AgNO}_3$ -Lösung titriert. Gef. Mittelwert 206 mg  $\text{Cl}^\ominus$  (213 mg  $\text{Cl}^\ominus$ , 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]