

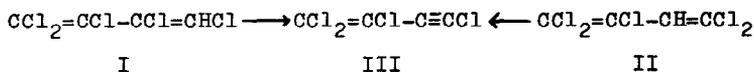
DIMERISIERUNG VON PERCHLORBUTENIN

Alfred Roedig und Reinhold Kohlhaupt

Chemisches Institut der Universität Würzburg

(Received 16 March 1964)

Perchlorbutenin (III) kann durch Dehydrochlorierung von 1-H- (I) oder 2-H-Pentachlorbutadien (II) bzw. des Isomerenmisches I,II (1) mit einer KOH-CaO-Mischung bei 80-90° oder noch besser mit Natriumamid in flüssigem NH₃ in Äther- oder Propanverdünnung bei -75° in bis zu 70%iger Ausbeute dargestellt werden.



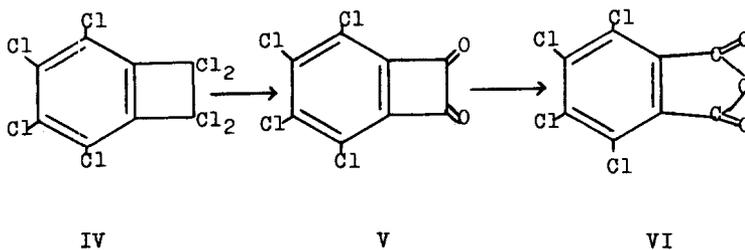
III ist eine farblose Flüssigkeit, die mit gewissen Vorsichtsmassnahmen im Vakuum destillierbar ist (62-64°, 12 mm). Bei Zutritt von Luft zu dem erhitzten Destillationsgut kann Selbstentzündung eintreten. Das relativ bandenarme IR-Spektrum von III (in kapillarer Schicht) zeigt die typische Acetylen-Valenzschwingungsbande bei 2212 cm⁻¹.

Die thermische Behandlung von III führt je nach der Temperatur zu zwei verschiedenen Reaktionsprodukten. Nach dem Erwärmen auf 100-120° in N₂-Atmosphäre bis zum Verschwinden der Acetylenbande sind farblose Kristalle

vom Schmp. 102-103° (aus Petroläther bei +20° bis -40°) erhältlich, die bei raschem starkem Erhitzen verpuffen. Steigert man aber die Temperatur allmählich weiter auf 160-180°, so siedet die Schmelze stürmisch auf und erstarrt beim Abkühlen zu farblosen Kristallen vom Schmp. 136-138° (aus Äthanol).

Beide Verbindungen besitzen der Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung nach die Formel C_8Cl_8 . Die IR-Spektren sind völlig verschieden.

Für das höher schmelzende Dimere, das aus dem niedriger schmelzenden kurz oberhalb des Schmelzpunktes in stark exothermer Reaktion hervorgeht, wurde die Konstitution des Perchlor-benzocyclobutens (IV) bewiesen. Mit konz. H_2SO_4 bei 160° wandelt es sich in ein gelbgrünes Diketon $C_8Cl_4O_2$ (Schmp.: 222°) mit den Carbonyl-Valenzschwingungsbanden (in KBr) bei 1815 cm^{-1} und 1783 cm^{-1} um, das sich mit Perhydrol-Eisessig zu Tetrachlorphthal-säureanhydrid (VI) abbauen läßt und sich damit als Perchloranaloges V des bekannten "Benzocyclobutadienchinons" (2) erweist.



L i t e r a t u r

- (1) F.Kaufler, Liebigs Ann.Chem. 432, 48 (1923)
A.Roedig und R.Kloss, Chem.Ber. 90, 2902 (1957)
- (2) M.P.Cava und D.R.Napier, J.Amer.chem.Soc. 78, 500 (1956)
- (3) J.Brandmüller und E.Ziegler, Privatmitteilung
- (4) A.Roedig und F.Bischoff, Naturwiss. 49, 448 (1962)
A.Roedig, F.Bischoff, B.Heinrich und G.Märkl,
Liebigs Ann.Chem. 670, 8 (1963)
- (5) G.W.Griffin und L.I.Peterson,
J.Amer.chem.Soc. 84, 3398 (1962)