

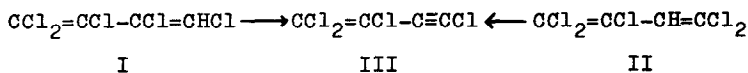
DIMERISIERUNG VON PERCHLORBUTENIN

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.



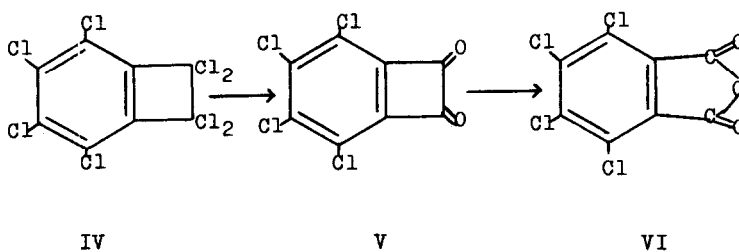
III ist eine farblose Flüssigkeit, die mit gewissen Vorsichtsmaßnahmen im Vakuum destillierbar ist (62-64°, 12 mm). Bei Zutritt von Luft zu dem erhitzten Destillationsgut kann Selbstentzündung eintreten. Das relativ bandenarme IR-Spektrum von III (in kapillarer Schicht) zeigt die typische Acetylen-Valenzschwingungsbande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

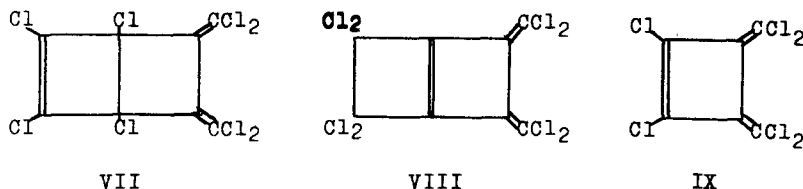
vom Schmp. 102-103° (aus Petroläther bei +20° bis -40°) erhältlich, die bei raschem starkem Erhitzen verpuffen. Steigert man aber die Temperatur allmählich weiter auf 160-180°, so siedet die Schmelze stürmisch auf und erstarrt beim Abkühlen zu farblosen Kristallen vom Schmp. 136-138° (aus Äthanol).

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.



Die Konstitution des thermolabilen Dimeren ist uns noch nicht genau bekannt. Nach ramanspektroskopischen Untersuchungen kommen von insgesamt 16 möglichen Strukturen, die sich mit der Entstehungsweise aus III chemisch vereinbaren lassen, nur VII und VIII in Betracht, wobei VIII einen noch höheren Grad von Wahrscheinlichkeit besitzt (3).



Für Formel VIII spricht auch das UV-Spektrum (in n-Heptan), das in der Lage der Maxima ($\lambda_{\max_1} = 245 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon_1 = 4,21$ und $\lambda_{\max_2} = 286 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon_2 = 3,56$) und im Gesamthabitus sehr gut mit dem des bekannten Perchlor-dimethylen-cyclobutens (IX) (4) übereinstimmt.

Bisher ist keine Verbindung mit dem Grundringsystem von VIII, das wegen der hohen Ringspannung als nicht existent angesehen wird (5), beschrieben worden. In Anbetracht der bekannten Stabilisierungseffekte, welche die Perchlorsubstitution auf labile Bindungssysteme ausübt, erscheint uns aber die Formulierung VIII keineswegs so gewagt, wie sie auf den ersten Blick erscheinen mag.

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)