

DIELS-ALDER REAKTIONEN MIT TETRACHLORCYCLOPENTADIENON

W. H. Dietsche

Woodstock Agricultural Research Centre, Sittingbourne, Kent

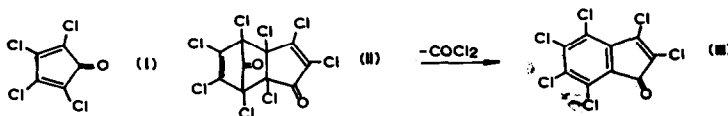
und

Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m. b. H.

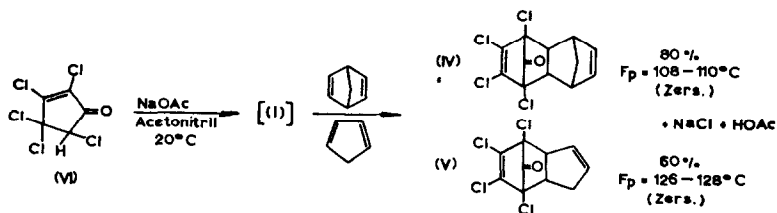
Schloß Birlinghoven - Siegburg

(Received 22 November 1965)

Tetrachlorcyclopentadienon (I) ist als Monomeres unbekannt. Bei allen Darstellungsversuchen wird immer das Dimere II oder dessen Zer-
setzungsprodukt Perchlorindenon (III) erhalten (1-4).

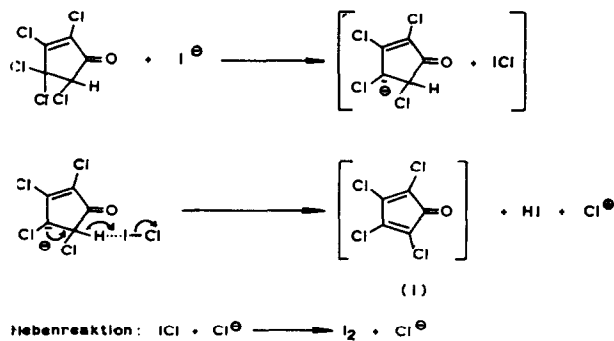


Es wurde gefunden, daß man I als Diels-Alder Addukt mit Olefinen wie Norbornadien und Cyclopentadien abfangen kann (Addukte IV und V). Als Generator für I diene das leicht zugängliche (2) Pentachlorcyclopentenon (VI):

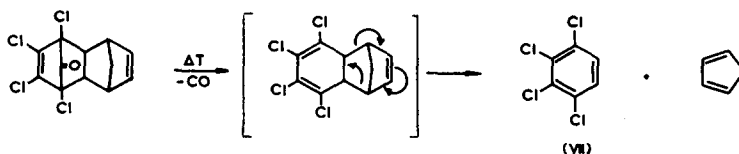


Eine Lösung von 12.7 g VI in 30 ml Acetonitril wird bei Raumtemperatur unter gutem Rühren in eine Suspension von 5.5 g wasserfreiem Natriumacetat in 60 ml Acetonitril und 15 ml Norbornadien (bzw. 13 ml Cyclopentadien) eingetrofft. Nach einer Stunde wird vom abgeschiedenen Natriumchlorid abgesaugt, eingedampft, in 150 ml Benzol aufgenommen und 3 mal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Nach Eindampfen der Benzolphase und Umkristallisation aus Petroläther erhält man die analysenreinen Addukte.

Ebenso konnte Tetrachlorcyclopentadienon (I) erzeugt werden durch Eintropfen einer Lösung von VI in Dimethoxyäthan in eine kochende Suspension von Natriumjodid (stöchiometrische Menge + 10 %) in Dimethoxyäthan und Norbornadien (Überschuss), die außerdem noch Calciumcarbonat als Säurefänger enthielt. Die Ausbeute an Addukt IV erreicht hier aber nur 30 %, da in Nebenreaktionen Jod und teerartige Jodierungs- und Oxydationsprodukte entstehen, wahrscheinlich über folgenden Mechanismus :



Addukt V ist identisch mit der bereits früher durch Hydrolyse des analogen Dimethylketals dargestellten Verbindung (5): Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression. λ_{\max} in Cyclohexan (ϵ): 204 m μ (12381) und 246 m μ (1379). Addukt IV (Analyse: gef. (ber.): MG 316 (310), C 46.4 (46.5), H 2.8 (2.7), Cl 46.1 (45.8), λ_{\max} in Cyclohexan (ϵ): 204 m μ (14500)) zersetzt sich knapp über dem Schmelzpunkt quantitativ zu 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol (VII) (Fp. 47-49°C aus Äthanol, Mischschmelzpunkt mit authentischem Präparat (6) zeigt keine Depression, UV identisch), Cyclopentadien und Kohlenmonoxyd (GLC):



Die Carbonyl-Absorptionen der Addukte im Infrarot liegen bei 1807 cm⁻¹ (IV), in KBr, und 1818 cm⁻¹ (V) in CCl₄, wie es für das Brückencarbonyl eines Polychlorbicyclo[2.2.1]heptan-7-ons zu erwarten ist (3,5).

Die Absorption der perchlorierten C=C-Doppelbindung liegt übereinstimmend bei 1572 cm⁻¹.

Gegen hochchlorierte Diene weniger reaktive Dienophile wie Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, Phenylacetylen, Maleinsäureanhydrid und Acrylnitril reagieren nicht mit I. Ausschließliche Isolierung von II bzw. III zeigt, daß in diesen Fällen die Dimerisierungsgeschwindigkeit von I größer ist als die Geschwindigkeit der Diels-Alder-Reaktion. Selbst wenn man I in Acrylnitril als Lösungsmittel erzeugt, sind II und III die einzigen Reaktionsprodukte. Dabei wurde keinerlei polymeres Material erhalten. Da aber Acrylnitril äußerst leicht radikalisch polymerisierbar ist (7), schließen wir, daß

bei der Generierung von Tetrachlorcyclopentadienon keine radikalischen Zwischenstufen im Spiele sind.

Referenzen

1. Th. Zincke und K. H. Meyer, Liebigs Ann. Chem. 367, 1 (1909)
2. J. S. Newcomer und E. T. Mc Bee, J. Amer. chem. Soc. 71, 946 (1949)
3. E. T. Mc Fee, D. K. Smith und H. E. Ungnade, J. Amer. chem. Soc. 77, 559 (1955)
4. A. Roedig und L. Hörnig, Chem. Ber. 88, 2008 (1955)
5. P. Yates und P. Eaton, Tetrahedron 12, 13 (1961)
6. B. W. Nordlander und W. E. Cass, J. Amer. chem. Soc. 69, 2679 (1947)
7. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, Teil 1, S. 975 (Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961).