

Umlagerungen vinyloger Carbonsäurechloride, XXII¹⁾

Gleichgewichtseinstellung strukturisomerer (Z)-2,4-Pentadienylchloride durch 1,5-Pentadien-Sauerstoffverschiebung

Alfred Roedig*, Peter Geist, Herbert Göpfert und Hartmut Jarosch

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

Eingegangen am 8. November 1978

Das Prinzip der 1,5-Pentadien-Sauerstoffverschiebung, dessen Gültigkeit bisher auf 2,4-Pentadienone und 2,4-Pentadienthiosäure-S-ester beschränkt war, läßt sich auf die Pentadienylchloride **1** und **2** ausdehnen. Bei 120°C stellt sich zwischen diesen ein Gleichgewicht mit 30% **1** und 70% **2** ein. Da das Gemisch nicht trennbar ist, wird **2** unabhängig aus dem Aldehyd **13** über die Zwischenstufen **14**–**17** synthetisiert. Die Säurechloride **1** und **2** werden durch ihre AlCl₃-katalysierten Ringschlußreaktionen zu dem Cyclopentenon **3** bzw. zu dem 1(4*H*)-Naphthalinon **5** und ihre verschiedenen Ester und Amide charakterisiert. Durch aromatisierende nucleophile Substitutionen an **5** sind einige neue Naphthalinderivate **6**, **8**, **10** und **11** leicht zugänglich. — Die Gleichgewichtskonstanten und Aktivierungsparameter für **1** ⇌ **2** werden bestimmt. Letztere stehen im Einklang mit den an früher untersuchten 1,5-Pentadien-Sauerstoffverschiebungen ermittelten Werten.

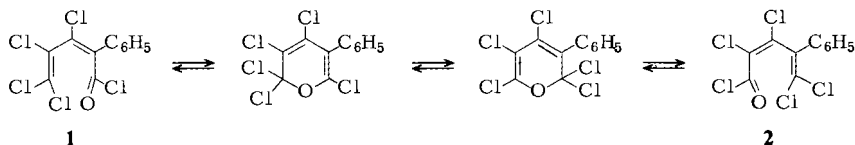
Rearrangements of Vinylogous Acyl Chlorides, XXII¹⁾

Equilibrium between Structure-Isomeric (Z)-2,4-Pentadienyl Chlorides by 1,5-Pentadiene-Oxygen Transfer

The principle of 1,5-pentadiene-oxygen transfer, till now only confirmed for 2,4-pentadienones and 2,4-pentadienethioates, is extended to the 2,4-pentadienyl chlorides **1** and **2**. On heating **1** at 120°C an equilibrium with 30% **1** and 70% **2** is evolved. Since the mixture cannot be separated, an independent synthesis of **2** from the aldehyde **13** via the intermediates **14**–**17** is performed. The acyl chlorides **1** and **2** are characterized by their AlCl₃-catalysed cyclisations to the cyclopentenone **3** and the 1(4*H*)-naphthalenone **5**, resp., and different esters and amides. By aromatizing nucleophilic substitutions of **5** some new naphthalene derivatives **6**, **8**, **10**, and **11** are easily available. — The constants for the equilibrium **1** ⇌ **2** and activation parameters are determined and found to be in accordance with the values for the earlier investigated 1,5-pentadiene-oxygen rearrangements.

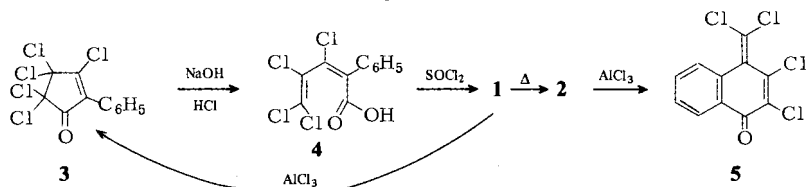
Untersuchungen über den sterischen Ablauf der 1,5-Pentadien-Sauerstoffverschiebung (1,5-PSV) ergaben, daß diese thermische Umlagerung am (Z)-Perchlor-2,4-pentadienal bei 80°C stereospezifisch zum (Z,Z)-Säurechlorid abläuft¹⁾, während aus (Z)-Pentachlor-1-phenyl-2,4-pentadien-1-on bevorzugt das (Z,Z)-Säurechlorid neben dem (Z,E)-Isomeren gebildet wird²⁾. In beiden Fällen stellen sich bei höherer Temperatur (120–160°C) ausgehend von den reinen (Z,Z)-Säurechloriden Gleichgewichte mit den stereoisomeren

(*Z,E*)-Säurechloriden ein. An geeignet substituierten (*Z*)-Pentadienoylchloriden lassen sich aber nicht nur $Z \rightleftharpoons E$ -Isomerisierungen der C-4 – C-5-Doppelbindung über eine Pyran-Zwischenstufe, sondern, wie im folgenden an den strukturisomeren Säurechloriden **1** und **2** gezeigt wird, auch Umlagerungen nach dem Prinzip der 1,5-PSV über zwei Pyran-Zwischenstufen nachweisen.



Dies ist insofern bemerkenswert, als dieser Umlagerungstyp bisher nur an Aldehyden und Ketonen³⁾ sowie neuerdings an Thioestern⁴⁾ mit dem (*Z*)-2,4-Pentadien-1-on-Gerüst beobachtet wurde.

Die **1** entsprechende Carbonsäure **4** ist durch Alkalispaltung des Cyclopentenons **3** gut zugänglich⁵⁾. Das daraus durch 30stündige Behandlung mit siedendem Thionylchlorid dargestellte analysenreine Säurechlorid ist eine hellgelbe Flüssigkeit vom Sdp. 100°C/0.01 Torr. Unter AlCl_3 -Katalyse sollte sich **3** aus **1** zurückbilden. Man erhält es jedoch nur zu etwa 25%. Das Hauptprodukt (ca. 50%) ist eine um ein Mol HCl ärmere Substanz **5**, deren Entstehung nur durch eine intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung des Säurechlorids **2** verständlich ist. Durch 12stündiges Nacherhitzen des aus **4** dargestellten Säurechlorids auf 160–170°C und nachfolgende AlCl_3 -Behandlung wird die Ausbeute an **5** auf 74% erhöht. Dies weist auf eine weitgehende Umlagerung $1 \rightarrow 2$ hin.



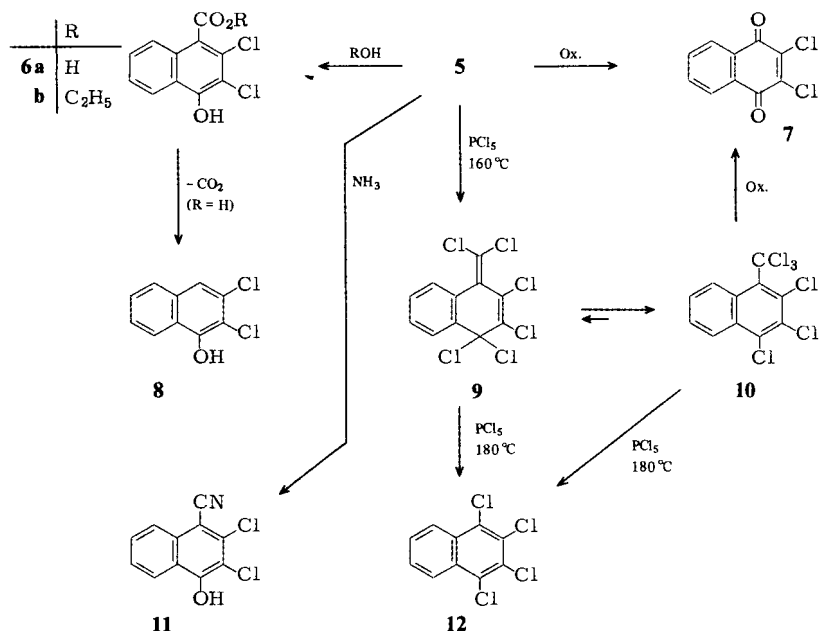
Die CO-Frequenz im IR-Spektrum (KBr) von **5** bei 1672 cm^{-1} weist eindeutig auf ein chloresubstituiertes α,β -ungesättigtes Arylketon hin⁶⁾. **5** reagiert mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin normal, wenn auch etwas erschwert, an der Carbonylgruppe. Der oxidative Abbau mit Chromtrioxid/Eisessig liefert das bekannte 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon⁷⁾ (**7**), womit seine Konstitution gesichert ist.

5 zeichnet sich durch eine ganz spezifische Reaktivität gegenüber nucleophilen Agenzien aus. Diese greifen ausschließlich an C-5 des Pentadienonsystems an. Auf diese Weise sind durch „aromatisierende nucleophile Substitution“⁽⁸⁾ eine Reihe von sonst schwer zugänglichen Naphthalinderivaten erhältlich, deren Bildung mechanistisch leicht zu interpretieren ist.

Bei der säurekatalysierten Hydrolyse von **5** mit HCl /Eisessig entsteht 2,3-Dichlor-1-naphthol (**8**) vom Schmp. 88°C.

In der Literatur wird für diese Verbindung der Schmp. 101°C angegeben⁹⁾. Es ist aber anzunehmen, daß bei der dort beschriebenen Umsetzung des Natriumsalzes der 1-Hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure mit Phosphor(V)-chlorid nicht **8**, sondern 2,4-Dichlor-1-naphthol entstanden ist, das tatsächlich den Schmp. 101°C besitzt¹⁰⁾.

Zwischenstufe der Reaktion **5** \rightarrow **8** ist die Naphtholcarbonsäure **6a**, die mit wäßriger Natronlauge bei 60 °C faßbar ist, aber in saurem Medium unter den Bildungsbedingungen von **8** aus **5** decarboxyliert. Wie mit Natronlauge so reagiert **5** auch mit Natriumethylat zum Naphtholcarbonsäure-ethylester **6b**¹¹⁾ und mit Ammoniak verständlicherweise zum Nitril **11**. Die Bildung von Benzotrithril neben anderen Produkten bei der Umsetzung von Benzotrithril mit Ammoniak ist altbekannt¹²⁾.



Auch die Einwirkung von Phosphor(V)-chlorid auf **5** führt erwartungsgemäß zu Naphthalinderivaten. Bei 160°C entsteht vermutlich durch aromatisierende Pentadienylumlagerung von **9** das Trichlormethylderivat **10**. Bei 180°C bewirkt Phosphor(V)-chlorid eine chlorolytische Abspaltung von Tetrachlorkohlenstoff. Unter diesen Bedingungen gehen **5** und **10** in das bekannte 1,2,3,4-Tetrachlornaphthalin (**12**)¹³⁾ über.

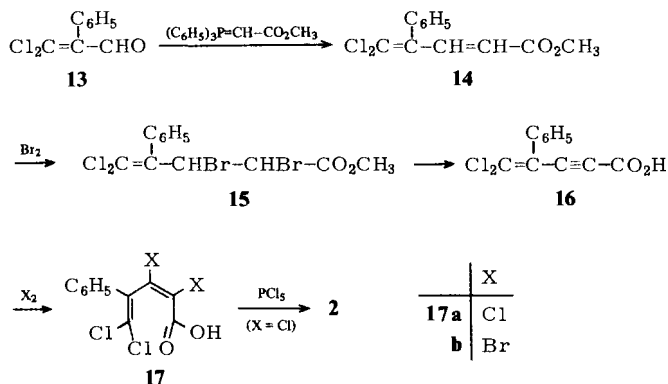
Durch Chromtrioxid/Eisessig wird **10** ebenso wie **5** zum Naphthochinon **7** abgebaut. Dieses Ergebnis erscheint eher mit der Konstitution **9** vereinbar. Es ist aber leicht einzusehen, da die Solvolyse von **11** oder **12** im ersten Reaktionsschritt das gleiche mesomere Pentadienylum-Ion ergibt. Daß nicht **9**, sondern **10** vorliegt, geht zudem einwandfrei aus dem UV-Spektrum hervor.

Das UV-Spektrum von **10** (in Methanol) stimmt in der Lage der Maxima 236 nm ($\log \epsilon$ 4.85), 285 (3.74), 296 (3.82), 309 (3.70) und im Gesamthabitus sehr gut mit dem des 2,3,4-x-Tetrachlor-1-(trichlormethyl)naphthalins⁵⁾ überein, während das des mit **9** vergleichbaren 2,3,4,4-Tetrachlor-1(4H)-naphthalinons keinerlei Feinstruktur besitzt (λ_{max} 286 nm, $\log \epsilon$ 3.55)¹⁴⁾. Auch das UV-Spektrum der Carbonsäure **6a** (in Methanol) mit den Maxima 236 (4.68), 302 (3.82), 317 (3.66) und 332 (3.48) ist ganz typisch für ein Naphthalinderivat.

Nach Abschluß unserer Untersuchungen über **5**¹⁵⁾ wurde der AlCl_3 -katalysierte Ringschluß von 5,5-Dichlor-4-phenyl- und von 2-Brom-5,5-dichlor-4-phenyl-2,4-pentadienoylchlorid be-

schrieben¹⁶⁾. Die Ausbeuten an den analog **5** gebauten Produkten (43.5 bzw. 12%), die chemisch nicht weiter untersucht wurden, sind wesentlich geringer, vermutlich weil die Ausgangsstoffe an der C-2–C-3 Doppelbindung *trans*-Konfiguration besitzen.

Da eine destillative Trennung des Säurechloridgemisches **1/2** nicht möglich ist, haben wir, um das vermutete Gleichgewicht untersuchen zu können und dessen Komponenten einwandfrei in Derivaten charakterisieren zu können, eine unabhängige Synthese von **2** nach dem in früheren Arbeiten dieser Reihe mehrfach erfolgreich angewandten Prinzip durchgeführt.



Eine dreistufige, vom Cyanacetaldehyd-diethylacetal ausgehende Synthese von **13** wurde vor einigen Jahren beschrieben¹⁷⁾. Wir haben sie insofern vereinfacht, als wir das als Zwischenprodukt auftretende Phenylglyoxal-diethylacetal nach bekannten Verfahren¹⁸⁾ aus Acetophenon gewonnen haben.

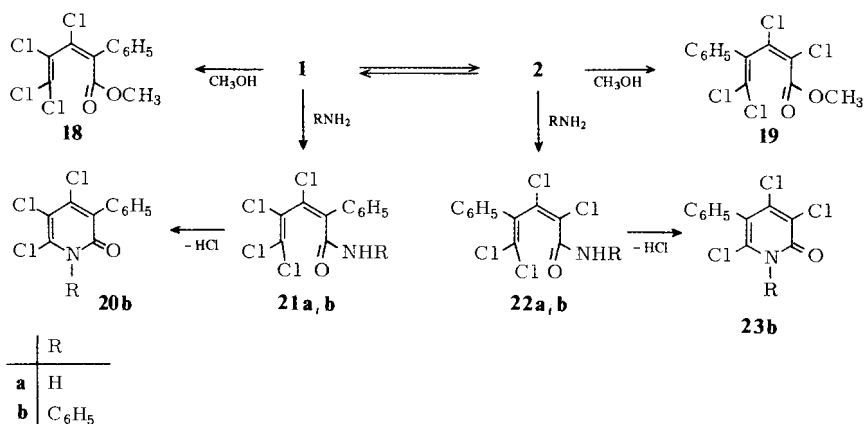
Die Umsetzung von **13** mit (Methoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran zum Ester **14** und dessen Bromierung zu **15** verlaufen glatt. Auch die Dehydrobromierung und Verseifung von **15** zur Eninsäure **16**¹⁹⁾ bereitet keine besonderen Schwierigkeiten. Diese addiert Chlor und Brom wie erwartet weitgehend stereoselektiv zu den (*Z*)-Säuren **17a/b**.

Um die Säuren **4** und **17a** möglichst schonend in die zugehörigen Chloride **1** bzw. **2** umzuwandeln, wurden sie mit Phosphor(V)-chlorid bei einer maximalen Temperaturbelastung von 40°C behandelt und die Rohprodukte in die Methylester **18** und **19** übergeführt. Diese zeigten im ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄/TMS intern) jeweils nur ein charakteristisches Signal der Methylprotonen bei 3.70 ppm für **18** und bei 3.90 für **19**. Nachdem sich die Isomerenfreiheit der Säurechloride **1** und **2** auf diese Weise gut kontrollieren ließ, stellte sich heraus, daß sie doch nicht so temperaturempfindlich sind, wie ursprünglich angenommen wurde. Da die Isomerisierung noch bei 120°C sehr langsam erfolgt, lassen sie sich durch eine rasche Kurzwegdestillation bei 0.001 Torr in diesem Temperaturbereich in kleinen Mengen rein darstellen.

Reines **1** cyclisiert mit AlCl₃ in 70proz. Ausbeute zu **3** und reines **2** in 82proz. Ausbeute zu **5**. **1** und reines **2** liefern verschiedene Amide **21a** bzw. **22a** und Anilide **21b** bzw. **22b**. Die Anilide ergeben verschiedene Pyridone **20b** und **23b**.

Das Amid **22a** ist auch aus thermisch belastetem, d. h. 60–70 Stunden auf 120°C erhitztem **1** erhältlich. Das Gemisch der aus thermisch belastetem **1** dargestellten Anilide

läßt sich nicht trennen, besteht aber dem IR-Spektrum zufolge überwiegend aus **22b**. Auch diese präparativen Befunde beweisen, daß sich **1** beim Erhitzen weitgehend in **2** umgelagert hat.



Daß die Säurechloride **1** und **2** ein Gleichgewicht ausbilden, läßt sich IR-spektroskopisch qualitativ demonstrieren und ^1H -NMR-spektroskopisch quantitativ verfolgen, indem man in bestimmten Zeitabständen Methanol zugibt und das Intensitätsverhältnis der dann auftretenden Signale der Methylester **18** und **19** ermittelt²⁰⁾.

Das IR-Spektrum (Film) von **1** weist eine CO-Bande bei 1765 und eine aufgespaltene $\text{C}=\text{C}$ -Bande bei 1615 – 1570 cm^{-1} auf. Bei **2** finden sich die entsprechenden Absorptionen bei 1750 bzw. 1585 – 1550 cm^{-1} . Beim Erhitzen von **1** oder **2** auf 160°C beobachtet man lediglich eine Verbreiterung dieser Banden. Nach 8 Stunden, wenn die Konstanz des Spektrums von beiden Seiten her erreicht ist, sind sowohl die für **1** charakteristischen Banden im Fingerprintgebiet bei 1175 , 1055 , 1032 und 745 cm^{-1} als auch die für **2** typischen bei 1135 , 1070 , 770 und 695 cm^{-1} vorhanden.

Wie aus dem ^1H -NMR-Spektrum hervorgeht, hat sich das Gleichgewicht bei 143°C ausgehend von reinem **1** mit 37.5% **1** und 62.5% **2** nach 11 Stunden eingestellt. Die gleiche konstant bleibende Zusammensetzung des Gemisches wird auch mit reinem **2** gefunden. Bei 120°C wird das Gleichgewicht mit 30% **1** und 70% **2** ausgehend von **1** oder **2** erst nach 60 Stunden erreicht.

Das Gleichgewicht $1 \rightleftharpoons 2$ gehorcht dem Gesetz einer reversiblen Reaktion erster Ordnung²¹⁾. Die Ergebnisse der Messungen und Berechnungen sind in der Tab. enthalten.

Während die 1,5-PSV von Aldehyden und Ketonen in allen bisher untersuchten Fällen irreversibel ist⁴⁾, führt sie bei den strukturisomeren Säurechloriden **1** und **2** wie bei Thioestern¹⁾ zu einem Gleichgewicht. Dieses ist im Gegensatz zu dem der stereoisomeren Säurechloride^{2, 3)} erwartungsgemäß temperaturabhängig. Unterhalb von 120°C stellt sich das Gleichgewicht $1 \rightleftharpoons 2$ (mit vermutlich noch größerer Beteiligung von **2**) äußerst langsam ein. Mit steigender Temperatur verschiebt es sich zu Gunsten von **1**. Oberhalb von 160°C tritt neben geringfügiger Zersetzung eine langsame Nebenreaktion $2 \rightarrow 5$ auf, wodurch **2** dem Gleichgewicht entzogen wird und sich die eingangs erwähnte hohe Ausbeute an **5** in der AlCl_3 -katalysierten Cyclisierung eines längere Zeit bei dieser Temperatur belassenen Säurechloridgemisches erklärt.

Tab.: Kinetische und thermodynamische Daten für das Gleichgewicht $1 \rightleftharpoons 2$

$T (^{\circ}\text{C})$	$k_1 + k_2 (\text{min}^{-1})$	K	Reaktion	ΔH^* (kcal/mol)	ΔS^* (cal/mol · Grad)
120.0	$6.31 \cdot 10^{-4}$	2.33	$1 \xrightarrow{k_1} 2$	22.4	-25.5
132.0	$1.64 \cdot 10^{-3}$	1.96	$2 \xrightarrow{k_2} 1$	27.1	-15.2
143.0	$3.57 \cdot 10^{-3}$	1.65			

Da im IR-Spektrum während der Gleichgewichtseinstellung die für 2*H*-Pyrane typische starke C—O—C-Schwingung im Bereich $1100\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ zu keinem Zeitpunkt zu beobachten ist, darf man mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, daß der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt auch bei der 1,5-PSV der Säurechloride **1** und **2** jeweils in der Pyranbildung besteht. Die Aktivierungsenthalpien und Aktivierungsentropien sind mit den für den Pyranringschluß der stereoisomeren Säurechloride ermittelten Werten^{2,3)} vergleichbar mit dem durchaus zu erwartenden Unterschied, daß die Aktivierungsparameter der am Gleichgewicht beteiligten Isomeren dort praktisch gleich, hier aber verschieden sind. Die Differenz der freien Enthalpien der Säurechloride **1** und **2** ist relativ klein. Aus den *K*-Werten ergibt sich $\Delta G^{\circ} = 0.69\text{ kcal/mol}$ bei 120°C und $\Delta G^{\circ} = 0.45\text{ kcal/mol}$ bei 143°C .

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir hiermit für die Gewährung von Sachbeihilfen.

Experimenteller Teil

Aufnahme der Spektren: UV mit Beckman DB-GT, IR mit dem Perkin-Elmer Gerät 157 G, ^1H -NMR mit dem Varian Gerät A 60.

Isomerengemisch von (Z)-3,4,5,5-Tetrachlor-2-phenyl- und (Z)-2,3,5,5-Tetrachlor-4-phenyl-2,4-pentadienoylchlorid (1/2): 10.0 g (32 mmol) Säure **4**⁵⁾ werden mit 20.0 g (170 mmol) Thionylchlorid 30 h zum Sieden erhitzt. Nach Abdampfen des überschüssigen Thionylchlorids erhält man durch Destillation 10.5 g (96%) hellgelbes Öl vom Sdp. $100\text{--}100.5^{\circ}\text{C}/0.01\text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1.5938$. — IR (kap. Schicht): 1767 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_5\text{O}$ (330.4) Ber. C 39.98 H 1.53 Cl 53.65 Gef. C 40.39 H 1.66 Cl 52.68

AlCl₃-katalysierte Cyclisierungen des Isomerengemisches 1/2

a) 33.0 g (0.11 mol) Isomerengemisch **1/2**, das 12 h auf 160°C nacherhitzt ist, wird in 200 ml trockenem Methylenchlorid portionsweise mit 15.0 g (0.11 mol) wasserfreiem AlCl_3 versetzt, wobei allmähliche Erwärmung und Dunkelfärbung eintritt. Nach 5 h Rühren wird das zähflüssige Reaktionsgemisch auf Eis und Schwefelsäure gegossen. Die organische Phase wird mehrmals mit NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt, über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird mehrmals aus Benzin ($90\text{--}110^{\circ}\text{C}$) unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Man erhält 21.8 g (74%) 2,3-Dichlor-4-(dichlormethylen)-1(4*H*)naphthalinon (**5**), hellgelbe Nadeln vom Schmp. $144\text{--}144.5^{\circ}\text{C}$ nach Sublimation bei 0.04 Torr (Badtemp. 135°C). — IR (KBr): 1672 (CO) cm^{-1} .

$\text{C}_{11}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}$ (294.0) Ber. C 44.94 H 1.38 Cl 48.24 Gef. C 44.57 H 1.14 Cl 48.37

b) 33.0 g (0.11 mol) destilliertes, jedoch nicht nacherhitztes Isomerengemisch **1/2** werden wie voranstehend mit AlCl_3 behandelt und aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird in siedendem Benzin

(90–110°C) gelöst. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich 17.6 g (60%) rohes **5a** (Reinigung wie zuvor). Nach dessen Abtrennung wird das Benzin i. Vak. verdampft und das verbleibende rote Öl bei 0.02 Torr ohne Fraktionierung möglichst vollständig destilliert. Man erhält so 8.3 g (25%) rohes 3,4,4,5,5-Pentachlor-2-phenyl-2-cyclopenten-1-on (**3**), farblose Blättchen vom Schmp. und Misch.-Schmp.⁵⁾ 50–51°C (zweimal aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle). – IR (KBr): 1745 (CO), 1585 cm⁻¹ (C=C).

2,4-Dinitrophenylhydrazon von 5: 0.60 g (2.0 mmol) **5** werden in 50 ml Ethanol mit 50 ml schwefelsaurer ethanolischer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung 12 h zum Sieden erhitzt. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich 0.33 g (34%) rote Kristalle ab. Schmp. 214°C (aus Nitromethan).

C₁₇H₈Cl₄N₄O₄ (474.0) Ber. C 43.07 H 1.70 Cl 29.91 Gef. C 43.09 H 1.55 Cl 30.17

2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon (7): 0.60 g (2.0 mmol) **5** werden mit 0.50 g CrO₃ in 50 ml Eisessig 7 h zum Sieden erhitzt. Nach Abdampfen des Eisessigs i. Vak. wird der Rückstand mit Ether und Wasser aufgenommen. Aus der getrockneten Etherlösung isoliert man 0.34 g (61%) goldgelbe Kristalle. Schmp. und Misch.-Schmp. mit einer nach Lit.⁷⁾ hergestellten Probe 191°C.

C₁₀H₄Cl₂O₂ (227.0) Ber. C 52.90 H 1.78 Cl 31.23 Gef. C 52.80 H 1.73 Cl 32.02

2,3-Dichlor-1-naphthol (8): 1.0 g (3.0 mmol) **5** werden mit 16 ml konz. Salzsäure und 4 ml Eisessig 12 h zum Sieden erhitzt. Nach Eindampfen i. Vak. bleiben 0.22 g (51%) Rohprodukt zurück. Farblose Kristalle vom Schmp. 88°C (aus Benzin 90–110°C).

C₁₀H₆Cl₂O (213.1) Ber. C 56.34 H 2.85 Cl 33.30 Gef. C 56.72 H 2.88 Cl 32.70

2,3-Dichlor-4-hydroxy-1-naphthoesäure (6a): 0.60 g (2.0 mmol) fein pulverisiertes **5** werden mit 50 ml 10proz. wäbr. Natronlauge 5 h bei 60°C gerührt, bis alles gelöst ist. Auf Zugabe von konz. Salzsäure scheiden sich 0.31 g (60%) festes, graues Rohprodukt ab. Zur Reinigung wird dieses mit 50 ml 5proz. NaHCO₃-Lösung 3 h bei Raumtemp. gerührt. Die klare Lösung wird mit Aktivkohle behandelt und mit verd. Salzsäure angesäuert. Nach Waschen mit Wasser wird das hellgraue Pulver getrocknet. Schmp. 185–187°C.

C₁₁H₆Cl₂O₃ (257.0) Ber. C 51.40 H 2.33 Cl 27.58 Gef. C 51.25 H 2.11 Cl 27.42

Decarboxylierung von 6a: 0.50 g (2.0 mmol) **6a** werden mit 16 ml konz. Salzsäure und 4 ml Eisessig 7 h zum Sieden erhitzt. Beim Eindampfen i. Vak. bleiben 0.24 g (58%) rohes Naphthol **8** zurück. Schmp. 88°C (aus Benzin 90–110°C).

2,3-Dichlor-4-hydroxy-1-naphthoesäure-ethylester (6b): 0.60 g (2.0 mmol) **5** werden mit 1.5 g Natrium (1.3 Val) in 50 ml Ethanol 5 h zum Sieden erhitzt. Beim Ansäuern mit verd. Salzsäure scheiden sich 0.26 g (46%) festes Rohprodukt ab. Farblose Kristalle vom Schmp. 110.5°C nach mehrmaliger Sublimation bei 0.05 Torr (Badtemp. ≈ 140°C).

C₁₃H₁₀Cl₂O₃ (285.1) Ber. C 54.77 H 3.54 Cl 24.86 Gef. C 54.96 H 3.21 Cl 25.12

2,3-Dichlor-4-hydroxy-1-naphthalincarbonitril (11): 2.0 g (7.0 mmol) **5** in 50 ml Ethanol werden mit 0.5 g konz. wäbr. NH₃-Lösung 5 h zum Sieden erhitzt. Nach Eindampfen i. Vak. wird der Rückstand in Ether und Wasser aufgenommen. Aus der über CaCl₂ getrockneten Etherlösung isoliert man 0.60 g (40%) Rohprodukt. Farblose Kristalle vom Schmp. 215°C (aus Nitromethan).

C₁₁H₅Cl₂NO (238.1) Ber. C 55.49 H 2.12 N 5.88 Gef. C 55.82 H 2.14 N 5.59

1,2,3-Trichlor-4-(trichlormethyl)naphthalin (10): 2.0 g (7.0 mmol) **5** werden mit 1.42 g (7 mmol) PCl₅ 45 min im Bombenrohr auf 160°C erhitzt. Das hellbraune Reaktionsgemisch wird in Ether und Wasser aufgenommen. Aus der über Na₂SO₄ getrockneten Etherlösung gewinnt man 1.7 g (74%) Rohprodukt. Farblose Kristalle vom Schmp. 137–138°C (aus Benzin 90–110°C).

C₁₁H₄Cl₆ (348.9) Ber. C 37.87 H 1.16 Cl 60.97 Gef. C 37.61 H 1.15 Cl 60.48

1,2,3,4-Tetrachlornaphthalin (12)

a) 2.0 g (7.0 mmol) **5** werden mit 1.42 g (7 mmol) PCl_5 12 h im Bombenrohr auf 180°C erhitzt. Aufarbeitung wie bei der Darstellung von **10**. Rohausb. 1.1 g (61%). Farblose Kristalle vom Schmp. 194°C (aus Benzin $90-110^\circ\text{C}$) (Lit.¹³⁾ 194°C).

$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_4$ (265.9) Ber. C 45.17 H 1.52 Cl 53.10 Gef. C 45.70 H 1.48 Cl 52.99

b) 2.0 g (5.7 mmol) **10** werden mit 1.18 g (5.7 mmol) PCl_5 5 h im Bombenrohr auf 180°C erhitzt. Aufarbeitung wie zuvor. Rohausb. 1.0 g (65%). Farblose Kristalle vom Schmp. 194°C (aus Benzin $90-110^\circ\text{C}$).

Oxidativer Abbau von 10: 0.70 g (2.0 mmol) **10** werden mit 0.50 g CrO_3 in 50 ml Eisessig 7 h zum Sieden erhitzt. Nach Verdampfen des Eisessigs i. Vak. wird in Ether und Wasser aufgenommen. Aus der getrockneten Etherlösung isoliert man 0.26 g (79%) rohes 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon (**7**), goldgelbe Kristalle vom Schmp. 191°C .

5,5-Dichlor-4-phenyl-2,4-pentadiensäure-methylester (14): In die Aufschlammung von 53.0 g (0.16 mol) (Methoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran in 300 ml trockenem Benzol werden 32.0 g (0.16 mol) 3,3-Dichlor-2-phenylacrolein (**13**) vom Sdp. $70-71^\circ\text{C}/0.2$ Torr, $n_D^{23.5} = 1.5890$ (nach Lit.¹⁷⁾ 1.5910) in 100 ml Benzol allmählich eingerührt. Man erhitzt noch 2 h zum Sieden, destilliert das Benzol ab und verrührt den Rückstand mit 800 ml Benzin ($50-70^\circ\text{C}$). Das Triphenylphosphanoxid wird abfiltriert und die Benzinlösung i. Vak. eingedampft. Ausb. 28.0 g (68%) farblose Nadeln vom Schmp. $74-76^\circ\text{C}$ (aus Benzin $50-70^\circ\text{C}$). — IR (KBr): 1610 ($\text{C}=\text{O}$), 1545 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS intern): $\delta = 7.4-7.0$ (m, 5H), 7.86 und 5.40 (AB, 2H an C-2 und C-3, $J = 15$ Hz).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_2$ (257.1) Ber. C 56.06 H 3.92 Cl 27.58 Gef. C 56.18 H 3.91 Cl 27.49

2,3-Dibrom-5,5-dichlor-4-phenyl-4-pentensäure-methylester (15): 28.0 g (0.11 mol) **14** in 200 ml trockenem CCl_4 werden tropfenweise mit 17.4 g (0.11 mol) trockenem Brom in 60 ml CCl_4 versetzt. Man rührt noch 2 h bei Raumtemp. und dampft i. Vak. ein. Das zurückbleibende gelbe, hochviskose Öl wird in 50 ml Methanol gelöst. Bei -78°C scheiden sich 40.0 g (88%) farblose Kristalle vom Schmp. $79-80^\circ\text{C}$ ab; Schmp. $83-84^\circ\text{C}$ (aus Petrolether $30-50^\circ\text{C}$). — IR (KBr): 1750 ($\text{C}=\text{O}$), 1590 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS intern): $\delta = 7.60-7.40$ (m, 5H), 5.86 und 4.06 (AB, 2H an C-2 und C-3, $J = 11$ Hz).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$ (416.9) Ber. C 34.57 H 2.42 Br + Cl 55.34

Gef. C 34.76 H 2.37 Br + Cl 54.40

5,5-Dichlor-4-phenyl-4-penten-2-insäure (16): 41.6 g (0.10 mol) **15** werden in 300 ml *tert*-Butylalkohol und 50 ml Wasser gelöst und tropfenweise mit 32.0 g (0.8 mol) Natriumhydroxid in 45 ml Wasser versetzt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. wird das Butanol-Wassergemisch abdestilliert, der Rückstand mit 2 N HCl angesäuert und mit Ether extrahiert. Beim Eindampfen der gewaschenen und getrockneten Etherlösung bleiben 22.0 g (91%) braunes, festes Rohprodukt zurück. Farblose Kristalle vom Schmp. $116-117^\circ\text{C}$ (Lit.¹⁷⁾ $118-119^\circ\text{C}$). — IR (KBr): $3200-2700$ (OH), 2210 mit Aufspaltung 2195 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1570 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS intern): $\delta = 11.86$ (s, 1H), 7.40 (s, 5H).

$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$ (241.7) Ber. C 54.81 H 2.51 Cl 29.41 Gef. C 55.46 H 2.74 Cl 29.10

(Z)-2,3,5,5-Tetrachlor-4-phenyl-2,4-pentadiensäure (17a): 12.0 g (50 mmol) **16** in 500 ml absol. CCl_4 werden unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. bis zum Verschwinden der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bande im IR-Spektrum (ca. 3 h) mit trockenem Chlorgas behandelt. Nach Entfernen des überschüssigen Chlors im Luftstrom und Eindampfen i. Vak. scheiden sich aus dem gelben Öl auf Zugabe von Benzin ($50-70^\circ\text{C}$) nach einigen Tagen 10.2 g (65%) farblose Kristalle vom Schmp. $122-124^\circ\text{C}$ ab. — IR (KBr): $3200-2700$ (OH), 1700 ($\text{C}=\text{O}$), 1600 , 1570 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$).

$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_4\text{O}_2$ (312.0) Ber. C 42.34 H 1.94 Cl 45.46 Gef. C 42.35 H 1.94 Cl 45.75

Z-2,3-Dibrom-5,5-dichlor-4-phenyl-2,4-pentadiensäure (**17b**): Zu 4.8 g (20 mmol) **16** in 50 ml siedendem trockenem CCl_4 werden allmählich 3.2 g (20 mmol) trockenes Brom in 20 ml CCl_4 getropft. Man hält noch 1 h im Sieden und dampft i. Vak. ein. Ausb. 4.6 g (57%) feine farblose Nadeln vom Schmp. 141–142°C (aus Benzin 90–110°C). — IR (KBr): 1689 ($\text{C}=\text{O}$), 1603, 1558 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$).

$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$ (400.9) Ber. C 32.96 H 1.51 Br 39.86 Cl 17.69

Gef. C 32.98 H 1.56 Br 39.72 Cl 17.57

(*Z*)-3,4,5,5-Tetrachlor-2-phenyl-2,4-pentadienylchlorid (**1**): 5.0 g (17.3 mmol) **4** werden mit 3.6 g (17.3 mmol) PCl_5 1 h bei Raumtemp. zu einem Brei verrührt. Zur Abtrennung von **1** wird das Gemisch mehrmals mit absol. Petrolether (30–50°C) extrahiert und vom schwer löslichen PCl_5 abgesaugt. Nach Verdampfen des Petrolethers i. Vak. wird das Öl in 3 Portionen in jeweils 10 min im Kugelrohrföfen (Fa. Büchi GKR-50) bei 120°C (Badtemp.)/0.001 Torr destilliert. Ausb. 4.8 g (84%) leicht gelbes Öl, $n_D^{20} = 1.5928$. — IR (kap. Schicht): 1765 ($\text{C}=\text{O}$), 1615, 1570 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$).

$\text{C}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_5\text{O}$ (330.4) Ber. C 39.98 H 1.53 Gef. C 40.02 H 1.76

Reinheitskontrolle durch Überführung in den Methylester **18**. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS intern): $\delta = 3.70$.

(*Z*)-2,3,5,5-Tetrachlor-4-phenyl-2,4-pentadienylchlorid (**2**): Analog **1** aus 5.0 g (17.3 mmol) **17a** und 3.6 g (17.3 mmol) PCl_5 . Die Destillation im Kugelrohrföfen liefert bei 125°C/0.001 Torr 4.6 g (80%) leicht gelbes Öl. — IR (kap. Schicht): 1750 ($\text{C}=\text{O}$), 1585, 1550 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$).

$\text{C}_{11}\text{H}_5\text{Cl}_5\text{O}$ (330.4) Ber. C 39.98 H 1.53 Gef. C 39.66 H 1.66

Reinheitskontrolle wie zuvor über den Methylester **19**. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS intern): $\delta = 3.90$.

(*Z*)-3,4,5,5-Tetrachlor-2-phenyl-2,4-pentadiensäure-methylester (**18**): Zu 13.4 g (40.7 mmol) reinem Säurechlorid **1** werden bei 0°C allmählich 100 ml absol. Methanol getropft. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. wird Wasser zugegeben und ausgeethert. Aus der getrockneten Etherlösung gewinnt man durch Destillation 10.4 g (73%) gelbes Öl vom Sdp. 107–108°C/0.05 Torr, $n_D^{20} = 1.5750$. — IR (kap. Schicht): 2872 ($\text{C}-\text{H}$), 1730 ($\text{C}=\text{O}$), 1620, 1570 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS intern): $\delta = 3.70$ (s, OCH_3).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_4\text{O}_2$ (326.0) Ber. C 44.21 H 2.47 Cl 43.51

18 Gef. C 44.14 H 2.55 Cl 43.83

19 Gef. C 44.28 H 2.76

(*Z*)-2,3,5,5-Tetrachlor-4-phenyl-2,4-pentadiensäure-methylester (**19**): Zu 3.0 g (9.0 mmol) reinem Säurechlorid **2** werden bei 0°C 10 ml absol. Methanol getropft. Nach 24 h bei Raumtemp. wird das überschüssige Methanol i. Vak. verdampft und der Rückstand an Kieselgel (Fa. Merck, Korngröße 0.2–0.06 mm) mit Petrolether (30–50°C)/Ether (20:1) säulenchromatographisch (50 × 4 cm) gereinigt. Ausb. 2.4 g (81%) hellgelbes Öl, $n_D^{20} = 1.5818$. — IR (kap. Schicht): 1725 ($\text{C}=\text{O}$), 1590, 1565 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS intern): $\delta = 3.90$ (s, OCH_3).

AlCl_3 -katalysierte Cyclisierungen der reinen Säurechloride **1** und **2**

a) 15.0 g (50 mmol) **1** in 100 ml Methylenchlorid werden wie für das Isomerengemisch **1/2** angegeben mit 6.7 g (50 mmol) AlCl_3 behandelt und aufgearbeitet. Durch Destillation erhält man 10.7 g (70%) **3** als rötliches Öl vom Sdp. 130–135°C/0.02 Torr, das beim Erkalten erstarrt. Farblose Blättchen vom Schmp. 50–51°C (aus Methanol).

b) 1.9 g (6.3 mmol) **2** werden mit 1.0 g (7.3 mmol) AlCl_3 in 20 ml Methylenchlorid 4 h bei Raumtemp. gerührt und wie für das Isomerengemisch **1/2** angegeben aufgearbeitet. Man isoliert 1.4 g (82%) **5** vom Schmp. 143–145°C.

(*Z*)-3,4,5,5-Tetrachlor-2-phenyl-2,4-pentadienamid (**21a**): 6.6 g reines **1** in 50 ml absol. Ether werden so lange mit trockenem NH_3 -Gas behandelt, bis kein Ammoniumchlorid mehr ausfällt.

Dieses wird abfiltriert und die Lösung i. Vak. eingedampft, wobei 5.6 g (82%) festes Rohprodukt anfallen. Farblose Kristalle vom Schmp. 112°C (aus Benzin 90–110°C). – IR (KBr): 1680 (C=O), 1632, 1612, 1585 cm⁻¹ (C=C).

C₁₁H₇Cl₄NO (311.0) Ber. C 42.48 H 2.27 Cl 45.60 N 4.50

21a Gef. C 42.34 H 2.38 Cl 46.38 N 4.55

22a Gef. C 42.60 H 2.62 Cl 45.08 N 4.81

(Z)-2,3,5,5-Tetrachlor-4-phenyl-2,4-pentadienamid (**22a**)

a) 1.4 g (4.3 mmol) reines **2** in 40 ml Ether werden mit 10 ml konz. wäßr. Ammoniaklösung kräftig geschüttelt. Anschließend wird mehrmals mit 2 N HCl und Wasser ausgeschüttelt und die über Na₂SO₄ getrocknete Etherlösung eingedampft. Der Rückstand erstarrt beim Anreiben. Ausb. 1.1 g (82%) farblose Kristalle vom Schmp. 142°C [aus Chloroform/Benzin (50–70°C)]. – IR (KBr): 1672 (C=O), 1600, 1575 cm⁻¹ (C=C).

b) 1.4 g (4.3 mmol) thermisch belastetes, d. h. 60–70 h auf 120°C nacherhitztes Säurechlorid **1** werden wie zuvor mit Ammoniak behandelt. Nach gleicher Aufarbeitung wird fraktioniert kristallisiert. Ausb. 0.65 g (45%) farblose Kristalle vom Schmp. 142°C [aus Chloroform/Benzin (50–70°C)].

(Z)-3,4,5,5-Tetrachlor-2-phenyl-2,4-pentadienanilid (**21b**): 0.66 g (2.0 mmol) reines **1** in 10 ml absol. CCl₄ werden tropfenweise mit 0.5 g (5.4 mmol) frisch dest. Anilin in 15 ml absol. CCl₄ versetzt und noch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert vom Anilinhydrochlorid ab, wäscht mehrmals mit 2 N HCl und Wasser, trocknet über Na₂SO₄ und dampft i. Vak. ein. Ausb. 0.55 g (72%) farblose verfilzte Nadelchen vom Schmp. 138–139°C (aus Benzin 90–110°C). – IR (KBr): 1650 (C=O), 1598, 1520 cm⁻¹ (C=C).

C₁₇H₁₁Cl₄NO (387.0) Ber. C 52.76 H 2.84 Cl 36.65 N 3.62

21b Gef. C 52.84 H 2.87 Cl 35.85 N 3.82

22b Gef. C 52.80 H 3.13 Cl 37.03 N 3.54

(Z)-2,3,5,5-Tetrachlor-4-phenyl-2,4-pentadienanilid (**22b**): Analog **21b** aus 0.70 g (2.1 mmol) reinem **2** mit 0.5 g (5.4 mmol) Anilin. Ausb. 0.65 g (78%) schwach gelbliche Kristalle vom Schmp. 105–107°C (aus Benzin 90–110°C). – IR (KBr): 1650 (C=O), 1593, 1563 cm⁻¹ (C=C).

4,5,6-Trichlor-1,3-diphenyl-2(1H)-pyridinon (**20b**): 0.55 g (142 mmol) **21b** werden 1/2 h auf 180°C erhitzt. Nach Beendigung der HCl-Entwicklung wird bei 180–190°C (Badtemp.)/0.1 Torr sublimiert. Ausb. 0.37 g (76%) farblose Täfelchen vom Schmp. 220.5–221.5°C (aus Methanol). – IR (KBr): 1678 cm⁻¹ (C=O).

C₁₇H₁₀Cl₃NO (350.6) Ber. C 58.23 H 2.87 Cl 30.33 N 3.99

20b Gef. C 58.24 H 2.96 Cl 30.64 N 3.88

23b Gef. C 58.40 H 3.06 Cl 30.50 N 3.78

3,4,6-Trichlor-1,5-diphenyl-2(1H)-pyridinon (**23b**): Analog **20b** aus 0.50 g (1.29 mmol) **22b**. Ausb. 0.28 g (54%) farblose Nadeln vom Schmp. 160°C (aus Methanol). – IR (KBr): 1662 cm⁻¹ (C=O).

Thermolyse von Säurechlorid 2: 2.0 g (6.0 mmol) **2** werden 12 h auf 160–170°C erhitzt, wobei sich die Flüssigkeit allmählich dunkel färbt. Man löst sie unter Zusatz von Aktivkohle in siedendem Benzin (50–70°C), worauf bei 0°C 110 mg (6.3%) **5** vom Schmp. 143–144.5°C auskristallisieren.

Kinetische Messungen: Ausführung und Auswertung nach den früheren Angaben²⁾.

Literatur

- ¹⁾ XXI. Mitteil.: A. Roedig, M. Försch, H. Göpfert und D. Scheutzow, Chem. Ber. **112**, 1096 (1979).
- ²⁾ A. Roedig, H. Göpfert und H. A. Renk, Chem. Ber. **111**, 860 (1978).
- ³⁾ A. Roedig, F. Frank und G. Röbbke, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 630, dort weitere Literatur.
- ⁴⁾ A. Roedig, K. Fleischmann, F. Frank und R. Rettenberger, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 2091.
- ⁵⁾ G. Märkl, A. Roedig und V. Schaal, Chem. Ber. **95**, 2852 (1962).
- ⁶⁾ Vergleichswerte Mesityl(trichlorvinyl)keton 1672 cm^{-1} , A. Roedig, B. Heinrich und D. Kubin, Liebigs Ann. Chem. **754**, 35 (1971), und 2,3,4,5,5-Pentachlor-1-phenyl-2,4-pentadien-1-on 1681 cm^{-1} , A. Roedig, H. G. Kleppe, G. Märkl und M. Schlosser, Chem. Ber. **102**, 1610 (1969).
- ⁷⁾ L. Darmstädter und H. Wichtelhaus, Liebigs Ann. Chem. **152**, 298 (1869).
- ⁸⁾ Vgl. hierzu A. Roedig, H. H. Bauer, G. Bonse und R. Ganns, Chem. Ber. **107**, 558 (1974).
- ⁹⁾ N. Claus und M. Knyrim, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**, 2926 (1885).
- ¹⁰⁾ Th. Zincke, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**, 1035 (1888); A. V. Rege, J. W. Airan und S. V. Shah, J. Ind. Chem. Ges. **25**, 43 (1948).
- ¹¹⁾ Es entsteht zunächst der Orthoester, der sich bei der sauren Aufarbeitung in **6b** umwandelt.
- ¹²⁾ H. Limpricht, Liebigs Ann. Chem. **135**, 82 (1865).
- ¹³⁾ A. Atterberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**, 316 (1876).
- ¹⁴⁾ A. Dobrogoisky, J. Phys. Chem. **66**, 2450 (1962).
- ¹⁵⁾ Staatsexamensarbeit H. Jarosch, Univ. Würzburg 1970.
- ¹⁶⁾ C. Raulet, C. R. Acad. Sci. **276**, 903 (1973); Bull. Soc. Chim. Fr. **1974**, 531.
- ¹⁷⁾ C. Raulet und E. Levas, C. R. Acad. Sci. **270**, 1467 (1970); Bull. Soc. Chim. Fr. **1971**, 2598.
- ¹⁸⁾ A. H. Blatt, Org. Synth. II, 509 (1948). Acetalisierung nach Organikum, 10. Aufl., S. 377, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.
- ¹⁹⁾ Die Säure **16** wurde kürzlich auch auf einem anderen Weg dargestellt¹⁷⁾.
- ²⁰⁾ Daß die Reaktion von **1** und **2** mit Methanol bereits bei Raumtemperatur vollständig verläuft, wurde gesondert geprüft.
- ²¹⁾ R. Huisgen in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. III/1, S. 135, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

[416/78]