

Jakob Lotzbeyer und Kurt Bodendorf

Darstellung von Aryl-buten-inen und Phenyl-hexadien-in

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Eingegangen am 23. Februar 1967)

Die Umsetzung α,β -ungesättigter Ketone mit Vilsmeier-Reagenz ergibt die entsprechenden Imoniumsalze **1a–d**, aus denen durch Hydrolyse konjugierte, mehrfach ungesättigte β -Chlor-aldehyde erhalten werden. Deren Fragmentierung führt in hohen Ausbeuten zu Aryl-buten-inen bzw. Phenyl-hexadien-in.

Kürzlich berichteten wir über die Darstellung von Acetylderivaten durch Fragmentierung von β -Chlor-acroleinen^{1,2}, die nach Arnold und Zemlička³ durch Umsetzung von Ketonen mit Vilsmeier-Reagenz⁴ leicht zugänglich sind.

Es erschien uns lohnend, das Verfahren auf mehrfach ungesättigte Chloraldehyde zu übertragen, um durch deren Fragmentierung zu En-inen und Dien-inen zu gelangen. Dazu mußte man von den entsprechenden ungesättigten Ketonen ausgehen, wobei allerdings damit gerechnet werden mußte, daß hier auch die Doppelbindungen mit dem Vilsmeier-Reagenz reagieren könnten. Diese Komplikation trat aber unter unseren Versuchsbedingungen nicht ein, sondern die Ketone reagierten in normaler Weise zu den entsprechenden Chloraldehyden.

Zur Reaktion wurden die Carbonylverbindungen entweder in THF gelöst oder in fester Form langsam und unter Kühlen in einen Überschuß von Vilsmeier-Reagenz gegeben. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur begann die Abscheidung der Imoniumsalze **1**, die nach 3–14 Stdn. beendet war. Diese konnten bei allen Verbindungen in kristallisierter Form erhalten werden (Tab. 1). Die Umsetzung mit DMF/Phosgen als Vilsmeier-Reagenz erfolgte in Dichloräthan.

Die IR-Spektren von **1a** und **1d** zeigten jeweils bei 1100 und 1300/cm zwei sehr starke Banden, die zunächst nicht zugeordnet werden konnten. Bei **1b** und **1c** fehlten diese Absorptionen. Die Banden bei 1300/cm deuteten schließlich auf eine P=O-Gruppierung, die bei 1100/cm konnten einem Phosphat-Ion zugeordnet werden⁵. Durch eine quantitative Chlorid- und Phosphatbestimmung konnte diese Tatsache bestätigt werden. Danach liegen **1a** und **1d** als Dichlorophosphate, **1b** und **1c** als Chloride vor.

1) K. Bodendorf und P. Kloss, Angew. Chem. 75, 139 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 98 (1963).

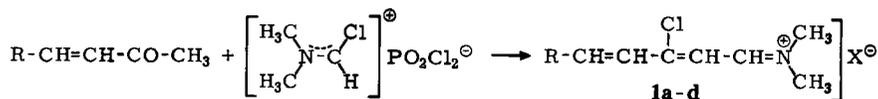
2) K. Bodendorf und R. Mayer, Chem. Ber. 98, 3554 (1965).

3) Z. Arnold und J. Zemlička, Proc. chem. Soc. [London] 7, 227 (1958).

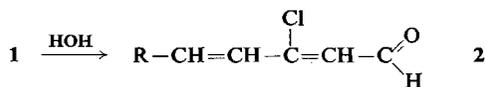
4) A. Vilsmeier und A. Haack, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 119 (1927).

5) L. J. Bellamy, The Infra-red spectra of complex molecules, Methen & Co. Ltd., London 1958.

Aus den Imoniumsalsen wurden die entsprechenden β -Chlor-aldehyde **2** durch Hydrolyse in wässriger Natriumacetatlösung gewonnen.

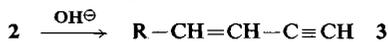
Tab. 1. Aus Ketonen erhaltene Imoniumsalsen **1**

	R	X	% Ausb.	Schmp.
1 a	C ₆ H ₅	PO ₂ Cl ₂	63	163°
b	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	Cl	75	170°
c	3.4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	Cl	81	164–167°
d	C ₆ H ₅ -CH=CH-	PO ₂ Cl ₂	64	155–157°

Tab. 2. Dargestellte ungesättigte β -Chlor-aldehyde **2**

	R	% Ausb.	Schmp.
2 a	C ₆ H ₅	95	67°
b	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	90	80°
c	3.4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	90	118°
d	C ₆ H ₅ -CH=CH-	92	96°

Bei der Hydrolyse von **1d** wurden häufig phosphorhaltige Produkte erhalten. Das Dichlorophosphat wurde deshalb in das entsprechende Chlorid übergeführt, aus dem dann der reine β -Chlor-aldehyd dargestellt werden konnte. Dieses Imoniumchlorid konnte auch direkt aus dem Keton mit DMF/Phosgen als Vilsmeier-Reagenz dargestellt werden.

Tab. 3. Dargestellte Acetylderivate **3**

	R	Sdp./Torr	Schmp.	% Ausb.	-C≡CH	IR (cm ⁻¹) -C≡C-	>C=C<
3 a	C ₆ H ₅	45°/0.3 a)		64	3279	2105 (Film)	1618
b	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄		51° b)	87	3279	2105 (KBr)	1616
c	3.4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃		89°	98	3247	2092 (KBr)	1618
d	C ₆ H ₅ -CH=CH-		41°	88	3289	2101 (Film)	1623

a) Lit.⁶⁾: Sdp.₂ 62°. b) Lit.⁶⁾: Sdp.₃ 107°.

6) A. V. Dombrovski, J. allg. Chem. (russ.) **27**, 3050 (1957), C. A. **52** 8087 (1958).

Alle Chloraldehyde sind in reinem Zustand und vor Licht geschützt längere Zeit haltbar. Sie konnten durch Fragmentierung in hoher Ausbeute in die ungesättigten Acetylderivate **3a–d** übergeführt werden. Dazu wurde eine Lösung des Chloraldehyds in Dioxan bei 80–90° in 5-proz. Natronlauge getropft und das Reaktionsgemisch anschließend 45–60 Min. bei dieser Temperatur gehalten.

Das flüssige 1-Phenyl-buten-(1)-in-(3) (**3a**) ist, luftdicht abgeschlossen, im Eisschrank längere Zeit haltbar. An der Luft bei Raumtemperatur färbt es sich schnell braun. Die festen Buten-ine **3b** und **3c** sind, vor Licht geschützt, gut haltbar. Das Hexadien-in **3d** färbt sich an der Luft schnell braun und zersetzt sich in einigen Tagen.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* haben wir für Unterstützung zu danken.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Imoniumsalze **1a–d**

N-[3-Chlor-5-phenyl-pentadien-(2.4)-yliden]-dimethylammonium-dichlorophosphat (**1a**): Aus 33.7 g $POCl_3$ (0.22 Mol) und 29.2 g *DMF* (0.40 Mol) wurde unter Kühlen das Vilsmeier-Reagenz bereitet. Nach 2 Std. wurden unter Rühren und starkem Kühlen langsam 14.6 g (0.1 Mol) *Benzylidenacetone* in 70 ccm THF zugetropft. Dabei soll die Temp. 50° nicht übersteigen. Das tiefrote Reaktionsgemisch schied nach Wegnahme des Kühlbades einen gelben Niederschlag ab. Nach 14 Std. wurde abgesaugt und mit THF und Äther gut gewaschen. Gelbe Kristalle, Schmp. 163° (unscharf). Ausb. 22.4 g (63%, ber. auf Dichlorophosphat).

IR (KBr): 1106, 1302/cm.

$C_{13}H_{15}ClN]PO_2Cl_2$ (354.6)

Ber. PO_2Cl_2 37.76

Cl 20.0 (aus PO_2Cl_2)

Gef. PO_2Cl_2 39.10 (als $Mg_2P_2O_7$)

Cl 19.8 (titriert n. Volhard)

N-[3-Chlor-5-(*p*-methoxy-phenyl)-pentadien-(2.4)-yliden]-dimethylammonium-chlorid (**1b**): In das wie bei **1a** bereitete *Vilsmeier-Reagenz* wurden unter starkem Kühlen und Rühren 17.6 g (0.1 Mol) *p*-Methoxy-benzylidenacetone (Anisal-aceton) in kleinen Portionen gegeben. Zur Erniedrigung der Viskosität wurde noch mit 10 ccm absol. THF versetzt. Trotz Eiskühlung stieg die Temp. bald auf 20° an, das Gemisch färbte sich tiefrot, und das Keton ging langsam in Lösung. Es schied sich bald ein dicker Kristallbrei ab. Nach 10 bis 14 Std. wurde unter starkem Rühren mit Eis und Wasser versetzt und der kristalline Niederschlag sofort abgesaugt, einmal mit Wasser und mehrmals mit Äther gewaschen. Rote Kristalle, Schmp. 170°. Ausb. 20.0 g (75%, ber. auf Chlorid).

$C_{14}H_{17}ClNO]Cl$ (286.2) Ber. Cl[⊖] 12.39 Gef. Cl[⊖] 12.09 (titriert n. Volhard)

N-[3-Chlor-5-(3.4-dimethoxy-phenyl)-pentadien-(2.4)-yliden]-dimethylammonium-chlorid (**1c**): In das wie bei **1a** bereitete *Vilsmeier-Reagenz* wurden unter Kühlen und Rühren 20.6 g (0.1 Mol) 3.4-Dimethoxy-benzylidenacetone (Veratrylidenacetone) in 100 ccm absol. THF gegeben. Anschließend wurde das Eisbad entfernt und langsam auf 60° erwärmt. Dabei fiel aus der tiefroten Lösung ein kristalliner Niederschlag aus. Nach 10stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wurde abgesaugt und mit THF und Äther gut gewaschen. Tiefrote Kristalle, Schmp. 164–167°. Ausb. 25.6 g (81%, ber. auf Chlorid).

$C_{15}H_{19}ClNO_2]Cl$ (316.2) Ber. Cl[⊖] 11.21 Gef. Cl[⊖] 11.07 (titriert n. Volhard)

N-[3-Chlor-7-phenyl-heptatrien-(2.4.6)-yliden]-dimethylammonium-dichlorophosphat (**1d**): 17.2 g (0.1 Mol) *Cinnamylidenacetone* wurden analog **1a** mit dem *Vilsmeier-Reagenz* umgesetzt. Nach Wegnahme der Kühlung erwärmte sich das Gemisch schnell über Raumtemp., und ein

kristalliner Niederschlag begann auszufallen. Man hielt 2 Stdn. auf 20°, saugte nach einer weiteren Stde. ab und wusch mit THF und Äther. Hellrote Kristalle, Schmp. 155–157°. Ausb. 23.7 g (64%, ber. auf Dichlorophosphat).

IR (KBr): 1107, 1306/cm.

$C_{15}H_{17}ClN]PO_2Cl_2$ (380.7)

Ber. PO_2Cl_2 35.17

Cl 18.63 (aus PO_2Cl_2)

Gef. PO_2Cl_2 35.80 (als $Mg_2P_2O_7$)

Cl 18.07 (titriert n. Volhard)

N-[3-Chlor-7-phenyl-heptatrien-(2.4.6)-yliden]-dimethylammonium-chlorid

a) Aus dem Dichlorophosphat **1d**: **1d** wurde in wenig Methanol suspendiert. Nach etwa 2 Tagen hatte sich das Salz gelöst. Auf Zugabe von absol. Äther fiel das Chlorid aus. Dabei darf Äther nur bis zur ersten Trübung zugegeben werden, da sonst stark schmierige Produkte entstehen. Das Imoniumchlorid kristallisierte langsam aus. Durch anschließende weitere Zugabe von absol. Äther konnte die Ausb. erhöht werden.

b) Aus Cinnamylidenaceton und DMF]Phosgen als Vilsmeier-Reagenz: In eine Mischung von 11.0 g (0.15 Mol) DMF und 40 ccm 1.2-Dichlor-äthan wurden bei 10° langsam unter starkem Rühren 40 ccm einer gesätt. Lösung von Phosgen in Dichloräthan gegeben. Der Vilsmeier-Komplex fiel dabei in feinen farblosen Kristallen aus. Danach wurde unter Feuchtigkeitsausschluß das überschüss. Phosgen abgesaugt.

Zu der Suspension des Komplexes in Dichloräthan wurden unter Rühren und Kühlen auf –5° langsam 17.2 g (0.1 Mol) Cinnamylidenaceton (in 50 ccm Dichloräthan) getropft. Das Gemisch färbte sich rasch dunkelrot. Es verblieb noch 30 Min. im Eisbad, wobei der Vilsmeier-Komplex vollständig in Lösung ging. Nach Entfernen des Eisbades stieg die Temp. rasch auf 25° an, und ein dunkelroter Kristallbrei begann sich abzuschneiden. Dieser wurde nach 1 Stde. abgesaugt und mit Dichloräthan sowie Äther gewaschen. Dunkelrote Kristalle, Schmp. 178°. Ausb. 17.8 g (63%, ber. auf Chlorid).

$C_{15}H_{17}ClN]Cl$ (282.1) Ber. Cl^{\ominus} 12.6 Gef. Cl^{\ominus} 12.7 (titriert n. Volhard)

Darstellung der β -Chlor-aldehyde 2a – d

Die Imoniumsalze wurden, in Wasser gelöst oder suspendiert, mit festem Natriumacetat versetzt. Nach mehrstdg. Rühren hatte sich jeweils ein gelber kristalliner Niederschlag abgeschieden, der abgesaugt und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert wurde.

3-Chlor-5-phenyl-pentadien-(2.4)-al-(1) (**2a**): Ausb. 95%. Gelbe Nadeln, Schmp. 67°. IR (KBr): 1672/cm (>C=O).

$C_{11}H_9ClO$ (192.6) Ber. C 68.59 H 4.71 Gef. C 68.56 H 4.98

3-Chlor-5-[*p*-methoxy-phenyl]-pentadien-(2.4)-al-(1) (**2b**): Ausb. 90%. Gelbe Nadeln, Schmp. 80°. IR (KBr): 1667/cm (>C=O).

$C_{12}H_{11}ClO_2$ (222.7) Ber. C 64.72 H 4.98 Gef. C 65.05 H 5.11

3-Chlor-5-[3,4-dimethoxy-phenyl]-pentadien-(2.4)-al-(1) (**2c**): Ausb. 90%. Gelbe Nadeln, Schmp. 118°. IR (KBr): 1667/cm (>C=O).

$C_{13}H_{13}ClO_3$ (252.7) Ber. C 61.78 H 5.19 Gef. C 61.52 H 5.17

3-Chlor-7-phenyl-heptatrien-(2.4.6)-al-(1) (**2d**): Ausb. 92%. Gelbe Nadeln, Schmp. 96°. IR (KBr): 1669/cm (>C=O).

$C_{13}H_{11}ClO$ (218.7) Ber. C 71.39 H 5.07 Cl 16.21 O 7.32
Gef. C 71.24 H 5.09 Cl 16.02 O 7.52

Fragmentierung der Chloraldehyde

Eine Lösung von 50 mMol *Chloraldehyd 2* in 120–200 ccm peroxidfreiem Dioxan wurde unter Rühren bei 90° langsam in 100 ccm 5-proz. *Natronlauge* getropft. Anschließend wurde noch 45 Min. bei dieser Temp. gehalten, das Dioxan dann i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit Wasser verdünnt.

3a wurde aus dem Reaktionsgemisch durch Extraktion mit Äther gewonnen. **3b–3d** fielen beim Einengen des Reaktionsgemisches i. Vak. als fester Rückstand an. Aus diesen Rohprodukten wurden die reinen Acetylderivate durch Extraktion mit Petroläther gewonnen.

1-Phenyl-buten-(1)-in-(3) (**3a**): Ausb. 64%. Sdp._{0.3} 45° (Lit.⁶): Sdp.₂ 62°).

1-[p-Methoxy-phenyl]-buten-(1)-in-(3) (**3b**): Ausb. 87%. Gelbe Nadeln (aus Äthanol/Wasser), Schmp. 51° (Lit.⁶): Sdp.₃ 107°).

C₁₁H₁₀O (158.2) Ber. C 83.51 H 6.37 Gef. C 83.44 H 6.30

1-[3,4-Dimethoxy-phenyl]-buten-(1)-in-(3) (**3c**): Ausb. 98%. Blaßgelbe Nadeln (aus Äthanol/Wasser), Schmp. 89°.

C₁₂H₁₂O₂ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.42 Gef. C 76.55 H 6.46

1-Phenyl-hexadien-(1.3)-in-(5) (**3d**): Ausb. 88%. Blaßgelbe Blättchen, nach vorsichtigem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser Schmp. 41°.

C₁₂H₁₀ (154.2) Ber. C 93.46 H 6.54 Gef. C 92.26 H 6.56

[87/67]