

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

100. Jahrg. Nr. 9

S. 2779—3138

Eckehard V. Dehmlow

Über die Bildung gemischter Perchlorallen-Allen-Dimeren bei der Zersetzung von Natriumtrichloracetat in Gegenwart von Allenen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 25. März 1967)

Bei der im Titel genannten Reaktion tritt statt der erwarteten Dichlorcarben-Addition Anlagerung von Perchlorallen an die zugesetzten Allene ein. Aus 1,3-Diphenylallen entsteht **5a**, aus Triphenylallen (**1b**) **6b**. **1b** liefert mit K-tert.-Butylat/Chloroform **7**.

Bei der Umsetzung verschieden substituierter Acetylene und Allenen mit dem aus Kalium-tert.-butylat und Chloroform erzeugten Dichlorcarbenoid erfolgt außer Addition gleichzeitige Einschlebung in eine C—C-Bindung unter Bildung von Produkten des Typs **3**^{1,2}. Der für diese Reaktion vorgeschlagene Mechanismus fordert Zwischenprodukte der Art **2**. In der Hoffnung, die den Verbindungen **2** sehr nahe stehenden Spirane **4** zu erhalten, wurde versucht, „Dichlorcarben“ unter neutralen Bedingungen *in situ* zu erzeugen und an die in diesem Zusammenhang besonders günstig erscheinenden phenylsubstituierten Allenen anzulagern.

Überraschenderweise wurden bei der Zersetzung von überschüssigem Natriumtrichloracetat in Dimethoxyäthan aus 1,3-Diphenylallen (**1a**) und aus Triphenylallen (**1b**) weder die erwarteten Verbindungen **4a** und **4b** noch die entsprechenden Monoaddukte erhalten. Die Summenformeln der statt dessen aus großen Mengen harziger Polymeren in mäßiger Ausbeute isolierten Produkte A und B waren gegenüber den Ausgangsverbindungen **1a** und **1b** jeweils um C₃Cl₄ angewachsen. Es lag daher nahe, eine Addition von Tetrachlorallen an **1a** bzw. **1b** zu vermuten.

Die sehr verwickelte Zersetzung von Natriumtrichloracetat wurde von *Wagner* und Mitarbb.³) eingehend untersucht. In Abwesenheit eines „Dichlorcarbenfängers“

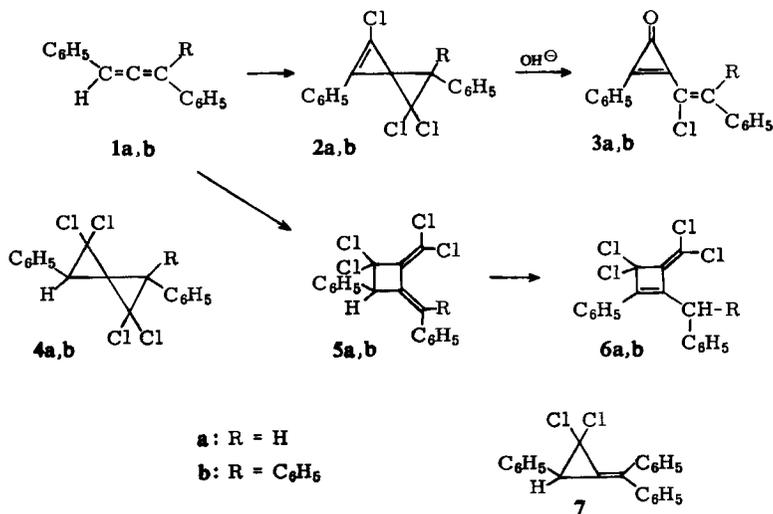
¹) *E. V. Dehmlow*, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 4003.

²) *E. V. Dehmlow*, Chem. and Ind. **1966**, 1379.

³) *W. M. Wagner*, *H. Kloosterziel*, *S. van der Ven* und *A. F. Bickel*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **81**, 925, 933, 947 (1962).

greift das Carbenoid das Trichloracetat selbst an, und am Ende einer komplizierten Reaktionskette wird in der Tat neben anderen Stoffen dimeres Perchlorallen gebildet. Diese Verbindung tritt auch bei unseren Reaktionen als Nebenprodukt auf.

Das NMR-Spektrum der aus **1a** erhaltenen Verbindung **A** enthält außerhalb des Aromatenbereichs je ein olefinisches und benzyliches Dublett ($J = 2.8$ Hz) bei τ 3.38 und 5.10 (je 1 H). Bei der Ozonolyse entsteht Benzaldehyd. **A** hat UV-Maxima bei 321 (ϵ 10900) und 228 $m\mu$ (ϵ 22900). Diese Daten sprechen für einen normalen Kopf-an-Kopf-Ringschluß der beiden Allene unter Bildung von **5a**⁴⁾, schließen aber das Produkt einer Allylumlagerung von **5a**, bei dem die chloresubstituierte Doppelbindung in den Ring gewandert ist, noch nicht aus. Die endgültige Entscheidung läßt sich auf Grund des Massenspektrums treffen. Es zeigt intensive Bruchstücke der Massenzahlen $M - 1$ Cl bis $M - 4$ Cl, jedoch nicht $M - CCl_3$. Beim Basispeak 263 ($= M - 3$ Cl) handelt es sich vermutlich um ein Chlor-diphenyl-benzol-Ion. Aufschlußreich ist auch das Auftreten eines intensiven Fragments bei $M = 192$, das der Rückspaltung zu **1a** entspricht. Damit ist die Struktur von **A** als *anti*-4,4-Dichlor-1-phenyl-3-dichlorinethylen-2-benzyliden-cyclobutan (**5a**) gesichert.



Verbindung **B** hat ein gegenüber **A** längerwelliges und stärker strukturiertes UV-Spektrum mit λ_{\max} 348 (ϵ 25800), 330.5 (ϵ 28900) und 316 $m\mu$ (ϵ 19000). Man darf daraus schließen, daß hier die eine Doppelbindung endocyclisch geworden ist. Da die Ozonolyse weder Benzaldehyd noch Benzophenon liefert, muß die phenylsubstituierte Doppelbindung in den Ring verschoben sein. **B** ist also 4,4-Dichlor-1-phenyl-2-benzhydryl-3-dichlormethylen-cyclobuten-(1) (**6b**). Diese Strukturzuordnung wird durch das Massenspektrum bestätigt, dessen intensivstes Bruchstück ($M = 167$) dem Benzhydryl-Ion entspricht und in dem Fragmente merklicher Intensität für die Rück-

⁴⁾ *trans*-1,1-Dichlor-4-phenyl-butadien hat λ_{\max} 296.5 $m\mu$ (ϵ 36400): *A. Roedig* und *E. Klappert*, Liebigs Ann. Chem. **605**, 126 (1957). Die beobachtete langwellige Verschiebung beim Übergang zum exocyclischen cisoiden Dien **5a** liegt in der üblichen Größenordnung.

spaltung zu **1b** bzw. Abspaltung von CCl_3 nicht vorhanden sind. Das NMR-Spektrum von **B** enthält keine Signale oberhalb des Aromatenmultipletts. Der τ -Wert des Benzhydryl-Protons wird durch die Nachbarschaft zweier Phenylkerne und einer Doppelbindung sowie die Festlegung in enger räumlicher Beziehung zum *syn*-ständigen Chloratom unter $\tau = 3$ gedrückt.

Soeben erhielten *Peer* und *Schors*⁵⁾ bei der Umsetzung von Allen mit Natriumtrichloracetat in ca. 20-proz. Ausbeute das Monoadditionsprodukt von Dichlorcarben, 2,2-Dichlor-1-methylen-cyclopropan. Daneben tritt eine höhersiedende, nicht näher charakterisierte Fraktion mit einem Chlorgehalt von 60.5% auf. Nach unseren Ergebnissen ist es wahrscheinlich, daß es sich dabei um das unreine gemischte Dimere aus Allen und Perchlorallen handelt (ber. Chlorgehalt 65.09%).

Offenbar sind unsere Phenyllallene so schlechte Substrate für „Dichlorcarben“, daß dieses mit überschüssigem Reagens Perchlorallen bildet. Während letztes sich an **1a** in normaler Weise anlagert, erfolgt bei **1b** nach primärer Addition an die weniger substituierte Doppelbindung zu **5b** wegen der starken Behinderung der sperrigen *syn*-ständigen Reste Umlagerung zu **6b**.

Dieselbe Reaktionsträgheit zeigt **1b** auch gegen Kalium-tert.-butylat/Chloroform. Während **1a** mit diesem Reagens zwei Stereoisomere von **3a** liefert²⁾, erfolgt bei **1b** wieder Addition an die weniger substituierte Doppelbindung zu 3,3-Dichlor-1-phenyl-2-diphenylmethylen-cyclopropan (**7**). Die Struktur folgt aus dem Auftreten eines Einprotonensingulets bei τ 6.40 im NMR-Spektrum. Nach der sehr langsam verlaufenden Ozonisierung von **7** lassen sich Spuren Benzophenon als Dinitrophenylhydrazon nachweisen. Beim Kochen mit Kalium-tert.-butylat in Benzol und Aufarbeiten mit Wasser entsteht aus **7** neben viel Harz β -Phenyl- α -benzyl-zimtsäure. Diese Säure ist auch nach Modellbetrachtung stabiler als die vermutlich primär entstehende tautomere α -Benzhydryl-zimtsäure. Es gelingt bisher nicht, **7** durch überschüssiges Reagens in **4b**, **2b** oder **3b** umzuwandeln. Allen selbst gibt mit dieser basischen Dichlorcarben-Quelle nur Verharzung⁵⁾.

Der Verfasser dankt Herrn Professor Dr. *F. Bohlmann* für großzügige Förderung und der *Schering AG*, Berlin, für eine Forschungsbeihilfe. Ferner ist er Herrn *H. P. Joswig* für geschickte Mitarbeit, Herrn Dr. *D. Schumann* für die Aufnahme der Massenspektren und Frau Dr. *U. Faass* für die Analysen verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Die NMR-Spektren wurden in CDCl_3 mit TMS als innerem Standard mit dem Varian-Gerät A-60, die UV-Spektren in Äther mit dem Beckman DK-1A, die Massenspektren mit dem AEI-Gerät MS 9 und die Schmelzpunkte unter dem Kofler-Heiztischmikroskop gemessen.

4,4-Dichlor-1-phenyl-3-dichlormethylen-2-benzyliden-cyclobutan (5a): 4,2 g 1,3-Diphenylallen (**1a**)⁶⁾ wurden in 20 ccm 1,2-Dimethoxy-äthan mit 25 g *Na-Trichloracetat* 15 Stdn. unter Stickstoff bei 80° gerührt. Anschließend wurde in Wasser gegossen, mit Methylchlorid ausgeschüttelt, getrocknet, abgezogen und an einer langen Kieselgelsäule chromatographiert.

⁵⁾ *H. G. Peer* und *A. Schors*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **86**, 161 (1967).

⁶⁾ *T. L. Jacobs* und *D. Dankner*, *J. org. Chemistry* **22**, 1424 (1957).

Petroläther eluierte 250 mg *dimeres Perchlorallen* (Schmp. 91°). Mit Petroläther/1% Äther wurden 750 mg eines Öls eluiert, aus dem beim Stehenlassen 480 mg **5a** kristallisierten. Schmp. 163–165° (aus Äther/Petroläther).

$C_{18}H_{12}Cl_4$ (370.1) Ber. C 58.42 H 3.27 Cl 38.32 Gef. C 58.32 H 3.48 Cl 38.03

Weiteres Eluieren mit Petroläther/Äther lieferte mehrere nicht kristallisierende, z.T. harzige Zonen. Keine dieser Fraktionen ging mit verd. wäßr. Alkali in **3a** über.

4.4-Dichlor-1-phenyl-2-benzhydryl-3-dichlormethylen-cyclobuten-(1) (**6b**): 1.0 g *Triphenylallen* (**1b**)⁷⁾ wurde mit 10 g *Na-Trichloracetat* wie oben umgesetzt. Aus der Petroläther/5% Äther-Fraktion (630 mg) kristallisierten 310 mg **6b**. Schmp. 174.5–175.5° (aus Äther/Petroläther).

$C_{24}H_{16}Cl_4$ (446.2) Ber. C 64.60 H 3.61 Cl 31.79 Gef. C 64.70 H 3.72 Cl 31.54

3.3-Dichlor-1-phenyl-2-diphenylmethylen-cyclopropan (**7**): 6.0 g *1-Phenyl-2-benzhydryl-acetylen* wurden in 100 ccm Benzol gelöst, mit 25 g festem *K-tert.-Butylat* versetzt, und nach halbstdg. Rühren (Umlagerung in **1b**) im Eisbad unter Stickstoff wurden 25 g *Chloroform* in 50 ccm Benzol zugetropft. Es wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt, morgens in Wasser gegossen, getrennt, mit Benzol nachextrahiert, getrocknet, abdestilliert und unter Zusatz von Petroläther kristallisiert. Ausb. 4.5 g (57%). Schmp. 110–112° (Zers.) (aus Äther).

$C_{22}H_{16}Cl_2$ (351.3) Ber. C 75.22 H 4.59 Cl 20.19 Gef. C 75.03 H 4.53 Cl 20.32

β-Phenyl-α-benzyl-zimtsäure: 195 mg **7** wurden in 75 ccm Benzol mit 1.0 g *K-tert.-Butylat* 15 Stdn. unter Stickstoff gekocht. Es wurde in Wasser gegossen, getrennt und mit Äther nachextrahiert. Die wäßr. Phase wurde angesäuert und zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Abdampfen und Kristallisieren aus Äther/Petroläther lieferte 85 mg (49%), Schmp. 204–205°.

$C_{22}H_{18}O_2$ (314.4) Ber. C 84.06 H 5.77 Gef. C 84.01 H 5.58

UV: 270 m μ (ϵ 11 600).

NMR: δ 6.45 τ (2H), m 3.15–2.90 (6H), δ 2.87 (5H), δ 2.71 (5H).

⁷⁾ T. L. Jacobs, D. Dankner und S. Singer, *Tetrahedron* [London] **20**, 2177 (1964).