

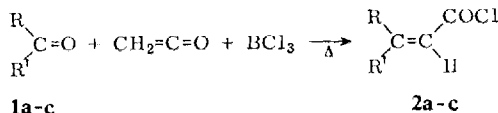
Peter I. Paetzold und Susanne Kosma¹⁾

Notiz über die Kondensation von Carbonylverbindungen mit Keten unter dem Einfluß von Borchlorid

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München²⁾

(Eingegangen am 9. Januar 1970)

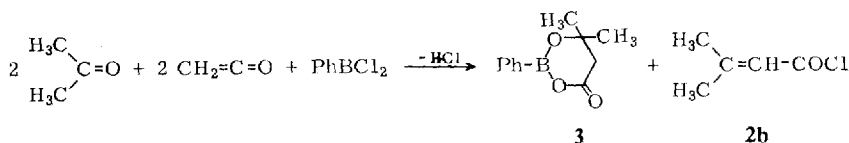
Aliphatische Aldehyde bilden mit Keten in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren β -Lactone, die man mit Säuren in α,β -ungesättigte Carbonsäuren überführen kann; eine Kondensation von Benzaldehyd und Keten zu Zimtsäure läßt sich in Gegenwart von Natriumacetat beobachten³⁾. Wir fanden, daß die 1:1-Additionsverbindungen aus den Carbonylverbindungen **1a**, **1b** bzw. **1c** und Bortrichlorid in Äther beim Durchleiten von Keten eine Kondensationsreaktion geben, so daß bei der destillativen Aufarbeitung die Chloride α,β -ungesättigter Carbonsäuren **2a**, **2b** bzw. **2c** gewonnen werden; Benzophenon gibt keine derartige Reaktion.



	R	R'
1, 2a	H	C ₆ H ₅
b	CH ₃	CH ₃
c	CH ₃	C ₆ H ₅

Das gesamte Bor bleibt nach dem Abdestillieren der Säurechloride im Rückstand; im Falle von **2b** läßt sich aus dem Rückstand mit Äthanol fast quantitativ Borsäure-triäthylester, B(OC₂H₅)₃, isolieren.

Behandelt man Aceton mit Keten in Gegenwart von Phenylbortrichlorid, so isoliert man neben **2b** das borhaltige cyclische Kondensationsprodukt **3**:



Die Konstitution von **3** ergibt sich aus der Natur der beiden Hydrolyseprodukte Phenylboroxol und β -Hydroxy-isovaleriansäure, aus den Molekülpeaks im Massenspektrum bei Massenwerten von 203, 204 und 205 Einheiten im erwarteten Intensitätsverhältnis (CH₄-Spektrometer von Atlas MAT, Ionisierungsenergie 70 eV), aus den ¹H-NMR-Signalen erwarteter Verschiebung und Intensität bei -1.45 ppm (CH₃-Singulett), -2.62 ppm (CH₂-

¹⁾ Teil der Diplomarb. von S. Kosma.

²⁾ Neue Anschrift der Autoren: Techn. Hochschule Aachen, Templergraben 55.

³⁾ G. Quadbeck in „Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie“, Bd. 2, S. 88, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.

Singulett), -7.4 ppm (Multipllett der *m*- und *p*-Phenylprotonen) und -7.9 ppm (Multipllett der *o*-Phenylprotonen) (Varian A60, TMS als interner Standard, CCl_4 -Lösung), aus dem breiten ^{11}B -NMR-Signal bei -29.1 ppm (Varian HA 100, $\text{BF}_3 \cdot \text{O}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ als Standard, äther. Lösung) und aus der charakteristischen CO-Valenzschwingung bei $1707/\text{cm}$ im IR-Spektrum.

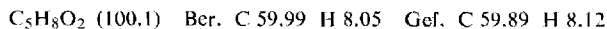
Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung der Arbeit.

Beschreibung der Versuche

trans-Zimtsäurechlorid (**2a**): Zu 11.52 g (0.108 Mol) Benzaldehyd in 250 cm trockenem Äther wurden bei -80° 12.70 g (0.108 Mol) Bortrichlorid kondensiert. Dabei entstand eine Suspension des 1:1-Addukts der Komponenten, in die unter magnetischer Rührung Keten eingeleitet wurde; das Keten wurde durch thermische Zersetzung von Aceton hergestellt⁴⁾ und zum Zwecke der Abtrennung von Acetonresten durch Kühlfallen von -30° geleitet. Die Kühlung wurde weggenommen und das Einleiten von Keten beendet, nachdem die Suspension in eine klare rotbraune Lösung von 0° übergegangen war. Im Wasserstrahlvakuum wurden die flüchtigen Anteile entfernt: Äther, Keten und Diketen; Bor und Chlor konnte unter den flüchtigen Verbindungen nicht nachgewiesen werden. Zimtsäurechlorid wurde durch Destillation in einer Vigreux-Kolonne bei Sdp._1 62° gewonnen und zur Identifizierung mit 50 cm Wasser in die kristalline *trans*-Zimtsäure übergeführt, die nach dem Umfällen aus Äthanol/Wasser in einer Menge von 10.6 g (0.071 Mol, 66% bez. auf Benzaldehyd) anfiel und durch Misch-Schmp. (133°) und IR-Spektrenvergleich mit einer authent. Probe identifiziert wurde.

Aus dem nichtflüchtigen schwarzen Destillationsrückstand wurde nach seiner Äthanololyse bei Sdp._{12} 132° 6.2 g (0.035 Mol, 32%) *trans*-Zimtsäure-äthylester gewonnen und durch ^1H -NMR-Spektrenvergleich mit einer authent. Probe identifiziert; die Gesamtausbeute an Kondensationsprodukt zwischen Benzaldehyd und Keten betrug mithin 98% . Die gesamte eingesetzte Bormenge fand sich im Äthanololyserückstand – offenbar in polymeres Keten eingebaut.

β , β -Dimethyl-acrylsäurechlorid (**2b**): Ausgehend von 7.4 g (0.128 Mol) Aceton und 15.0 g (0.128 Mol) BCl_3 wurde wie oben verfahren, nur wurde die Temperatur während der gesamten Umsetzung auf -80° gehalten. Bei Sdp._1 $25 - 35^\circ$ ging **2b** zusammen mit Diketen über. Zur Identifizierung wurde **2b** mit Wasser in die freie Säure übergeführt, von der nach dem Umfällen aus Wasser 12.0 g (0.112 Mol, 93.6%) erhalten wurden; das ^1H -NMR-Spektrum der Säure in CCl_4 ergab gegen int. TMS 2 CH_3 -Dubletts bei -1.94 und -2.19 ppm ($J = 1.2$ Hz), ein CH-Multipllett bei -5.66 ppm und ein OH-Singulett bei -12.15 ppm, alle im berechneten Intensitätsverhältnis.



Als Äthanololyseprodukt des nicht flüchtigen, dunklen Destillationsrückstands gingen bei Sdp._{740} 118° 17.6 g (0.121 Mol, 94.5%) Borsäure-triäthylester über, der durch IR-Spektrenvergleich mit einer authent. Probe identifiziert wurde.

β -Methyl-zimtsäurechlorid (**2c**): 15.0 g (0.125 Mol) Acetophenon und 19.63 g (0.125 Mol) BCl_3 wurden in analoger Weise wie oben zur Umsetzung gebracht; allerdings trat eine Umsetzung mit Keten erst bei 0° ein. **2c** ging bei Sdp._1 60° über und wurde durch hydrolytische Überführung in die aus Wasser/Äthanol umfällbare freie Säure, Schmp. 97° , identifiziert;

⁴⁾ J. Schmidlin und M. Bergmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 2821 (1910).

erhalten wurden 9.5 g (0.058 Mol, 47%) freie Säure, in deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CCl_4 gegen int. TMS) das CH_3 -Dublett bei -2.60 ppm ($J = 1.0$ Hz), das CH-Multipllett bei -6.16 ppm, das C_6H_5 -Multipllett bei -7.4 ppm und das OH-Singulett bei -12.11 ppm im erwarteten Intensitätsverhältnis gefunden wurden.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (162.2) Ber. C 74.06 H 6.21 Gef. C 74.24 H 6.32

4.4-Dimethyl-2-phenyl-1.3.2-dioxaborinan-on-(6) (**3**): In ähnlicher Verfahrensweise wie oben wurden 8.0 g (0.138 Mol) *Aceton* und 11.0 g (0.069 Mol) *Phenylbordichlorid* (dargestellt aus Tetraphenylzinn und Borchlorid⁵⁾) vorgelegt und mit *Keten* umgesetzt. Die destillative Aufarbeitung erbrachte neben 5.7 g (0.048 Mol) **2b** (Identifizierung wie oben) bei Sdp.₁ 110° das in der Vorlage erstarrende **3**, von dem nach dem Umfällen aus Cyclohexan 7.4 g (0.036 Mol, 52%), Schmp. 54°, erhalten wurden. Die B-Analyse erfolgte flammenphotometrisch.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BO}_3$ (204.0) Ber. C 64.76 H 6.42 B 5.30 Gef. C 64.81 H 6.80 B 4.70

Behandelte man **3** mit Wasser, so erhielt man einen Niederschlag von Phenylborsäure und hieraus nach dem Trocknen *Phenylboroxol*, das durch IR-Spektrenvergleich identifiziert wurde; die aus Wasser schlecht kristallisierende β -*Hydroxy-isovaleriansäure* wurde in Gegenwart von H_2SO_4 zur β,β -*Dimethyl-acrylsäure* dehydratisiert und diese wie oben identifiziert.

⁵⁾ K. Niedenzu und J. W. Dawson, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4224 (1960).