

Umlagerungen vinyloger Carbonsäurechloride, XXI¹⁾

Stereospezifischer Ablauf der 1,5-Pentadien-Sauerstoffverschiebung des Perchlor-2,4-pentadienals

Alfred Roedig*, Manfred Försch, Herbert Göpfert und Dieter Scheutzow

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

Eingegangen am 16. Juni 1978

Die Titelverbindung **1b** lagert sich bei 80°C über die Pyranzwischenstufen **2b** und **4b** stereospezifisch in das Z,Z-Säurechlorid **3b** um. Bei 120–140°C stellt sich über **4b** ein Gleichgewicht mit 74% **3b** und 26% des stereoisomeren Z,E-Säurechlorids **5b** ein. **3b** und **5b** können durch fraktionierende Destillation getrennt werden. Ihre Konfiguration wird ¹³C-NMR-spektroskopisch bestimmt. Daß die Umlagerung von **1b** stereospezifisch nur zu **3b** führt, ist wahrscheinlich auf den „cis-Effekt“ der Chloratome zurückzuführen, der die Ringöffnung von **4b** in dieser Richtung begünstigt.

Rearrangements of Vinylogous Acyl Chlorides, XXI¹⁾

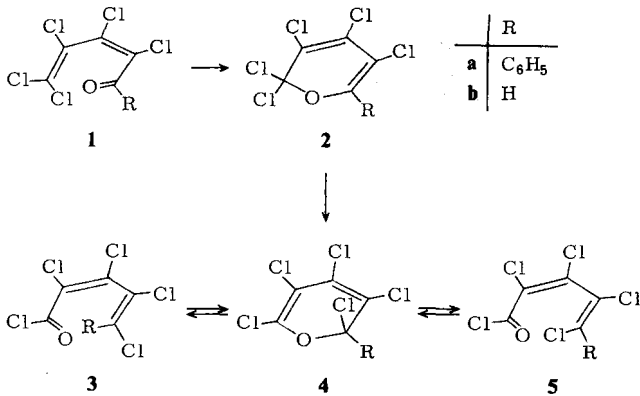
Stereospecific Course of 1,5-Pentadiene-Oxygen Transfer of Perchloro-2,4-pentadienal

The title compound **1b** rearranges at 80°C by way of the pyran intermediates **2b** and **4b** stereospecifically into the Z,Z-acylchloride **3b**. At 120–140°C an equilibrium with 74% **3b** and 26% of the stereoisomeric Z,E-acylchloride **5b** is established via **4b**. **3b** and **5b** may be separated by fractional distillation. Their configuration is determined by ¹³C-NMR spectroscopic investigations. The stereospecificity of the rearrangement **1b** → **3b** is probably caused by the “cis-effect” of chlorine atoms, which favors ring opening of **4b** in this direction.

In einer vorangegangenen Mitteilung²⁾ haben wir an dem Keton **1a** gezeigt, daß dessen thermische Umlagerung nach dem Prinzip der 1,5-Pentadien-Sauerstoffverschiebung (1,5-PSV) über die Pyranzwischenstufen **2a** und **4a** bei 80°C bevorzugt zum Z,Z-Säurechlorid **3a** abläuft. Bei Temperaturerhöhung (130–160°C) stellt sich über **4a** zunehmend rasch das Gleichgewicht mit dem Z,E-Säurechlorid **5a** ein. Das Gleichgewicht selbst ist temperaturunabhängig mit ca. 60% **3a** und 40% **5a**.

Im Gegensatz zu der des Ketons **1a** verläuft die 1,5-PSV des Aldehyds **1b**, an dem wir ihren intramolekularen Verlauf über Pyranzwischenstufen erstmals bewiesen haben³⁾, streng stereospezifisch. Der Unterschied fällt schon bei der Hydrolyse der Umlagerungsprodukte von **1a** und **1b** auf, die im ersten Fall zu stereoisomeren Carbonsäuren führt⁴⁾, während im zweiten Fall nur eine Carbonsäure (Schmp. 80°C) isoliert werden kann⁵⁾.

Wird **1b** in Tetrachlorkohlenstoff 48 Stunden auf 60°C erwärmt und anschließend sofort hydrolysiert, so erhält man diese Säure in 86proz. Reinausbeute. Wenn das Umlagerungsprodukt unter 0.1 Torr bei einer maximalen Temperaturbelastung von 90°C destilliert wird, beträgt die Ausbeute der größeren Reinheit des Säurechlorids entsprechend sogar 93%.



Absolut sicher läßt sich die Stereospezifität der Umlagerung von **1b** $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch beweisen. Hierzu wird reines **1b** (300 mg in 0.7 ml CDCl_3/TMS intern) im zugeschmolzenen Röhrchen auf 80°C erwärmt. Dabei nimmt das anfänglich vorhandene Signal von **1b** bei $\delta = 9.65$ kontinuierlich ab, während nur *ein* neues Signal bei $\delta = 6.85$ auftritt, das nach 24 Stunden allein übrig bleibt. Wird anschließend auf 100°C erhitzt, so tritt nach einiger Zeit ein weiteres Signal 6.48 bei gleichzeitiger Intensitätsabnahme von 6.85 auf. Nach 72 Stunden ist die Konstanz des Spektrums erreicht, ein Zeichen dafür, daß sich ein Gleichgewicht mit dem stereoisomeren Säurechlorid eingestellt hat.

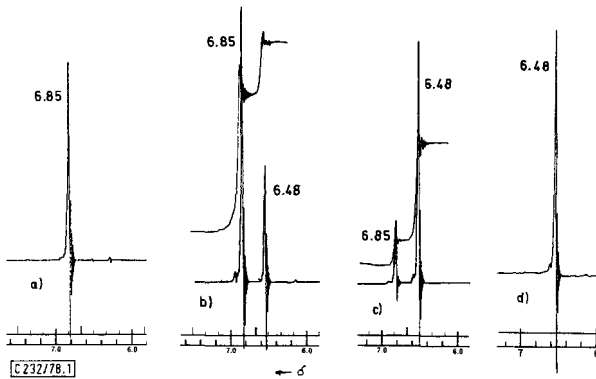


Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CDCl_3/TMS extern): a) nach der 1,5-PSV von **1b** bei 60°C (reines **3b**), b) Isomerengemisch nach 40 h bei 140°C , c) Isomerengemisch nach der ersten Destillation, d) nach der zweiten Destillation (reines **5b**)

Wie wir später zeigen werden, ist das Signal bei 6.85 für das *Z,Z*-Säurechlorid **3b** und das bei 6.48 für das *Z,E*-Säurechlorid **5b** charakteristisch. Aus dem Intensitätsverhältnis der Signale ergibt sich die Gleichgewichtslage bei 100°C mit ca. 74 Mol-% **3b** und 26 Mol-% **5b**. Die Reindarstellung von **5b** gelingt, indem das unmittelbar aus der Umlagerung von **1b** hervorgegangene sterisch einheitliche **3b** 40 Stunden auf 140°C erhitzt wird und das Isomerengemisch einer Feindestillation mit der Spaltrohrkolonne Fischer MS 500 unterworfen wird (s. Abb. 1).

barten Signale sind dann jeweils C-2 und C-4 zuzuordnen, wobei im Fall **3b** für C-4 noch eine 2J -Kopplung von 14 Hz auftritt.

Tab. 1. ^{13}C -NMR-Daten der stereoisomeren 2,3,4,5-Tetrachlor-2,4-pentadienoylchloride **3b** und **5b** in CDCl_3 (TMS = 0 ppm)

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	
3b	162	130	137.5 $^3J = 3.2$	128.5 $^2J = 14$	126 $^1J = 197$	ppm Hz
5b	164.5	127	138 $^3J = 8.4$	126.5 $^2J < 2$	120 $^1J = 207$	ppm Hz

Die Zuordnung der *Z*- oder *E*-Konfiguration für C-4, C-5 erfolgte mit Hilfe der ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstanten 2J und 3J . Die analoge vicinale ^1H - ^1H -Kopplungskonstante 3J gilt in der Protonenresonanz als sicheres Unterscheidungsmerkmal zwischen *Z*- und *E*-Olefinen, sofern man die Substituentenabhängigkeit berücksichtigt. Entsprechendes konnte auch für die ^{13}C - ^1H -Kopplung 3J über 2sp^2 -C-Atome belegt werden⁷⁾.

Bei Chlorsubstitution nehmen die Kopplungskonstanten 3J zwar entsprechend kleinere Werte an; der relativ größere Wert tritt jedoch jeweils beim *E*-Isomeren auf. Dementsprechend ergibt sich für **3b** mit $^3J = 3.2$ Hz die *Z*-, und für **5b** mit $^3J = 8.4$ Hz die *E*-Konfiguration an C-4, C-5, was zusätzlich durch die geminale Kopplungskonstante 2J gestützt wird, denn bei 1,2-Dichlorolefinen findet man für die *Z*-Isomeren 2J über 10 Hz für die *E*-Isomeren unter 2 Hz⁸⁾.

Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung zwischen den stereoisomeren Säurechloriden läßt sich ausgehend von reinem **3b** und **5b** anhand der typischen ^1H -NMR-Signale bei $\delta = 6.85$ bzw. 6.48 mühelos bestimmen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Tab. 2. Kinetische und thermodynamische Daten für das Gleichgewicht **3b** \rightleftharpoons **5b**

$T^\circ\text{C}$	$k_1 + k_2$ (min^{-1})	K	Reaktion	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (cal/mol · Grad)
100	$8.40 \cdot 10^{-4}$	2.92	3b $\xrightarrow{k_1}$ 5b	24.3	-18.4
120	$5.27 \cdot 10^{-3}$	2.77	5b $\xrightarrow{k_2}$ 3b	24.0	-17.3
140	$2.17 \cdot 10^{-2}$	2.79			

Es überrascht nicht, daß die Gleichgewichtslage wie bei den phenylsubstituierten Säurechloriden **3a** und **5a**²⁾ kaum temperaturabhängig ist, denn die Konfigurationsunterschiede der Stereoisomeren sind grundsätzlich die gleichen. Jedoch stellt sich das Gleichgewicht **3b** \rightarrow **5b** langsamer ein und ist mehr zu Gunsten des *Z*-Isomeren **3b** verschoben als das von **3a** und **5a**. Bei diesem Isomerenpaar sind die Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger (ca. 21.5) etwas kleiner und die negativen Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger (ca. -24) etwas größer, weil der Phenylkern im Vergleich zu einem H-Atom die Ausbildung des cyclischen Übergangszustandes erschwert, zugleich aber die Gleichgewichtseinstellung beschleunigt. Die Unterschiede im sterischen Ablauf der 1.5-PSV von **1b** (stereospezifisch) und **1a**

(nicht stereospezifisch) führen wir darauf zurück, daß sich der *cis*-Effekt der Chloratome⁹⁾ im Ringöffnungsprozeß der Pyranzwischenstufe **4b** voll auswirken kann, während er bei **4a** teilweise von dem entgegengesetzt gerichteten sterischen Effekt des Phenylkerns überlagert wird. Vergleicht man schließlich die Geschwindigkeit der *Z*-Pentadienon-H-Pyran-Valenzisomerisierung der Säurechloride **3** und **5** mit der entsprechender Aldehyde^{3, 10)}, so stellt man dieser gegenüber eine deutliche Verlangsamung fest, die, wie zuvor an verschiedenen Ketonen¹¹⁾ und Thioestern¹⁾ gezeigt wurde, durch den $-I$ -Effekt des Substituenten an der Carbonylgruppe verursacht wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sprechen wir unseren besten Dank für die Gewährung von Sachbeihilfen aus.

Experimenteller Teil

Aufnahme der Spektren: IR mit dem Perkin-Elmer-Gerät 157 G, ¹H-NMR mit dem Varian Gerät T 60 und ¹³C-NMR mit dem Bruker HFX-90 bzw. WH-90-Gerät.

Z,Z-2,3,4,5-Tetrachlor-2,4-pentadiensäure (**6**): 11.0 g (39.4 mmol) **1b** in 60 ml trockenem CCl₄ werden unter strengem Feuchtigkeitsausschluß 48 h auf 60°C erwärmt. Dann wird das Lösungsmittel i. Vak. vollständig entfernt. a) 4.0 g des rohen Säurechlorids werden mit 100 ml 2 N NaOH 3 h bei Raumtemp. gerührt. Das durch Ansäuern, Ausethern und übliche Aufarbeitung gewonnene Öl wird im Exsiccator über P₂O₅ getrocknet und mit wenig Petrolether (30–50°C) versetzt, worauf bei 0°C 3.3 g (86%) farblose Kristalle vom Schmp. und Misch.-Schmp.⁵⁾ 79–80°C gewonnen werden. – IR (KBr): 1700 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS ext.): δ = 6.75 (s, 1H), 11.0 (s, 1H). b) Nach der Destillation von 5.5 g rohem Säurechlorid werden 4.9 g hellgelbes Öl vom Sdp. 40–45°C/0.2 Torr erhalten. Die Weiterbehandlung wie unter a) angegeben liefert 4.25 g (93%) der Säure **6** vom Schmp. 79–80°C.

Z,Z-2,3,4,5-Tetrachlor-2,4-pentadienoylchlorid (**3b**): 10.0 g (39 mmol) reines **1b** werden 24 h unter strengem Feuchtigkeitsausschluß auf 60°C erwärmt. Die Destillation liefert 9.5 g (95%) schwach grünelbe Flüssigkeit vom Sdp. 53°C/0.1 Torr, $n_D^{20} = 1.5590$ (Lit.⁵⁾ 1.5589). – IR (kap. Schicht): 1755 (C=O) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS ext.): 6.85 (s).

Destillative Trennung von *Z,Z*- und *Z,E*-Säurechlorid **3b** bzw. **5b**: 30 g (117 mmol) **1b** werden unter strengem Feuchtigkeitsausschluß 40 h auf 140°C erhitzt. Das grünlichgelbe Öl (¹H-NMR: δ = 6.85:6.48 = 2.7:1) wird unter 0.1 Torr (Badtemp. 90–95°C) mit der Spaltrohrkolonne (Fischer MS 500, ca. 65 theoret. Böden) destilliert. Der Destillationsrückstand besteht aus 15.0 g (50%) reinem **3b**, $n_D^{20} = 1.5589$. – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS ext.): δ = 6.85. Von den insgesamt 8 Fraktionen (ca. 13 g) werden die ersten 3, in denen **5b** dem ¹H-NMR-Spektrum zufolge stark angereichert ist (ca. 10 g) erneut destilliert, wobei zunächst 6.5 g (22%) reines *Z,E*-2,3,4,5-Tetrachlor-2,4-pentadienoylchlorid (**5b**) als grünlichgelbes Öl übergehen, $n_D^{20} = 1.5561$. – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS ext.): δ = 6.48.

C₅HCl₅O (254.3) Ber. Cl 69.70 Gef. Cl 70.04

Z,E-2,3,4,5-Tetrachlor-2,4-pentadiensäure (**8**): 0.80 g (3.2 mmol) reines Säurechlorid **5b** werden mit 50 ml 2 N NaOH 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Ansäuern mit 2 N HCl wird ausgeethert. Die getrocknete Etherlösung hinterläßt beim Eindampfen i. Vak. einen gelben Rückstand, der in Petrolether (30–50°C) gelöst wird. Aus dieser Lösung scheiden sich bei –78°C 0.60 g (81%) farblose Kristalle ab. Schmp. 87°C (aus Petrolether 30–50°C). – IR (KBr): 1702 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS ext.): δ = 6.45 (s, 1H), 11.0 (s, 1H).

C₅H₂Cl₄O₂ (235.9) Ber. C 25.45 H 0.85 Cl 60.13 Gef. C 25.56 H 0.92 Cl 59.40

3,4,5-Trichlor-2-pyron (7): 200 mg **8** (0.9 mmol) werden 30 min auf 120°C erhitzt. Anschließend wird unter 0.1 Torr (Badtemp. 100°C) sublimiert. Ausb. 160 mg (95%) farblose Kristalle vom Schmp. und Misch.-Schmp.⁵⁾ 101–102°C.

Z,Z-2,3,4,5-Tetrachlor-2,4-pentadiensäure-benzylester (**9**): 1.5 g (5.9 mmol) Säurechlorid **3b** werden mit 0.65 g (5.9 mmol) Benzylalkohol 3 Tage bei Raumtemp. gerührt. Nach der Säulenchromatographie an Kieselgel (Woelm) mit Cyclohexan/Benzol (9:1) erhält man 1.8 g (95%) farblose Flüssigkeit, $n_D^{20} = 1.5670$, – IR (kap. Schicht): 1730 (C=O), 1600, 1575 cm^{-1} (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS ext.): $\delta = 7.36$ (s, 5H), 6.35 (s, 1H), 5.12 (s, 2H).

Z,E-2,3,4,5-Tetrachlor-2,4-pentadiensäure-benzylester (**10**): Analog **9** aus 0.85 g (3.3 mmol) Säurechlorid **5b** mit 0.36 g (3.3 mmol) Benzylalkohol. Ausb. 1.0 g (92%) farblose Flüssigkeit, $n_D^{20} = 1.5656$. – IR (kap. Schicht): 1725 cm^{-1} (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS ext.): $\delta = 7.36$ (s, 5H), 6.15 (s, 1H) 5.22 (s, 2H).

C₁₂H₈Cl₄O₂ (326.0) Ber. C 44.21 H 2.47 Cl 43.50

9: Gef. C 44.42 H 2.87

10: Gef. C 44.19 H 2.66 Cl 43.58

Kinetische Messungen: Mit dem Varian Gerät T 60, (TMS interner Standard). Je 0.3 g Säurechlorid **3b** oder **5b** werden mit 0.8 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff im NMR-Röhrchen eingeschmolzen und im Ultrathermostaten auf die gewünschte Temperatur gebracht. Bei jeder Meßtemperatur (100, 120 und 140°C) wird die Reaktion in insgesamt 8 Zeitintervallen bis zur Konstanz des Spektrums verfolgt und die jeweilige Konzentration von **3b** und **5b** zur Zeit *t* durch mehrmalige Integration der zugehörigen Signale bei $\delta = 6.85$ bzw. 6.48 bestimmt. Die $k_1 + k_2$ -Werte wurden nach Lit.¹²⁾ für eine reversible Reaktion erster Ordnung ermittelt und die Regressionsgerade dafür an der Rechenanlage TR 440 berechnet und mit einem Calcomp Plotter gezeichnet (statistischer Fehler 3.4–5.7%). Die statistischen Fehler der graphisch ermittelten Aktivierungsparameter betragen für ΔH^* 2.5–3.0% und für ΔS^* 4.9–5.2%. Die *K*-Werte der Tab. 2 liegen innerhalb der statistischen Fehlergrenze.

Literatur

- ¹⁾ XX. Mitteil.: A. Roedig, K. Fleischmann, F. Frank und R. Rettenberger, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 2091.
- ²⁾ A. Roedig, H. Göpfert und H. A. Renk, Chem. Ber. **111**, 860 (1978).
- ³⁾ A. Roedig, G. Märkl, F. Frank, R. Kohlhaupt und M. Schlosser, Chem. Ber. **100**, 2730 (1967).
- ⁴⁾ A. Roedig, H. G. Kleppe, G. Märkl und M. Schlosser, Chem. Ber. **102**, 1610 (1969).
- ⁵⁾ A. Roedig und G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. **659**, 1 (1962); A. Roedig, R. Kohlhaupt und G. Märkl, Chem. Ber. **99**, 698 (1966).
- ⁶⁾ G. Köbrich, B. Kolb, A. Mannscheck und R. A. Misra, Chem. Ber. **106**, 1601 (1973).
- ⁷⁾ A. W. Douglas, Org. Magn. Reson. **9**, 69 (1977), siehe dort weitere Literatur.
- ⁸⁾ N. Muller, J. Chem. Phys. **37**, 2729 (1963); F. J. Weigert und J. D. Roberts, ebenda **73**, 449 (1969).
- ⁹⁾ E. L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, 1. Aufl., S. 409, Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- ¹⁰⁾ A. Roedig, H. A. Renk, V. Schaal und D. Scheutzow, Chem. Ber. **107**, 1136 (1974).
- ¹¹⁾ A. Roedig, F. Frank und G. Röbbke, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 630.
- ¹²⁾ R. Huisgen in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. III/1, S. 135. G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955.