

Anwendungen der Phasentransfer-Katalyse, 35¹⁾

Eine neuartige Reaktion des Trichloracetats

Hans-Christian Raths und Eckehard V. Dehmlow*

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld,
Universitätsstr., D-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 30. Oktober 1986

Applications of Phase-Transfer Catalysis, 35¹⁾. —
A Novel Reaction of Trichloroacetate

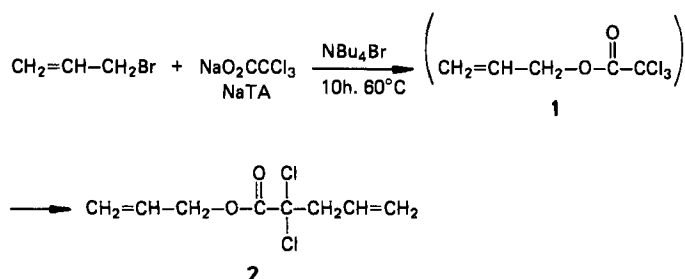
Unexpectedly, the phase-transfer catalyzed reaction between sodium trichloroacetate and alkyl halides yields alkyl 2,2-dichloro-4-pentenoates (**2** or **4a–c**, respectively). Alkyl trichloroacetates (**1**, **3a–c**), the primary products, are dechlorinated by CCl_4 to give the anions of alkyl dichloroacetates as intermediates.

Im Rahmen einer mechanistischen Untersuchung zur Fest-Flüssig-Phasentransfer-Katalyse (PTC) haben wir uns mit der Veresterung von Natriumtrichloracetat (NaTA) durch Allylbromid beschäftigt und dabei eine neuartige Reaktion aufgefunden.

Es ist bekannt, daß die thermische Zersetzung von NaTA²⁾ unter Bildung von Dichlorcarben als Fest/Flüssig-PTC-Prozeß stark beschleunigt wird³⁾. Deshalb wurde die beabsichtigte Veresterung in überschüssigem Allylbromid bei relativer tiefer Temperatur durchgeführt. Unerwarteterweise wurde Allyltrichloracetat (**1**) nur in Spuren aufgefunden, das Hauptprodukt war Allyl-2,2-dichlor-4-pentenoat (**2**); daneben konnte Tetrachlormethan nachgewiesen werden.

Es läßt sich leicht zeigen, daß **1** Zwischenprodukt ist, da unabhängig dargestelltes **1** in schnellerer und effizienterer PTC-Reaktion **2** liefert. Ein weiterer Hinweis darauf findet sich in der Tatsache, daß Allylchlorid, Katalysator und NaTA unter den angegebenen Bedingungen nicht reagieren, **1** aber mit NaTA, Allylchlorid und Katalysator **2** liefert. In Abwesenheit von PTC-Katalysatoren wer-

den weder **1** noch **2** gebildet, und beim Fehlen von NaTA kann **1** nicht alkyliert werden. Cumol (als Radikalfänger) hat keinen Einfluß auf das Reaktionsgeschehen.



Die Reaktion kann auf andere reaktive Alkylierungsmittel ausgeweitet werden (Tab. 1). Man erkennt jedoch, daß es im allgemeinen günstiger ist, bereits vorgebildete Trichloracetate **3** in die Reaktion einzusetzen. Für 2,2-Dichlor-4-pentenoate **4** und daraus darstellbare 2-Chlorpentadienoate dürfte dieses Verfahren, das einfach und mit billigen Reagentien (NaTA ist ein preiswertes Unkrautvertilgungsmittel) durchzuführen ist, sogar die Methode der Wahl darstellen. **2** geht bei kurzem Erwärmen mit 5proz. Natronlauge in 2-Chlorpentadiensäure über. Bei der Reaktion von Tribromacctophenon mit NaTA bzw. Natriumtribromacetat/Katalysator/Alkylhalogenid konnten keine einheitlichen Produkte erhalten werden*. Vielmehr traten Halogenaustauschprozesse und Verharzungen in den Vordergrund.

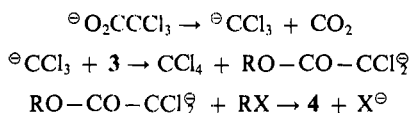
Tab. 1. Umsetzung von Natriumtrichloracetat (NaTA) mit Alkylhalogeniden bzw. Trichloressigsäureestern in Gegenwart von NBu_4Br

Alkylhalogenid	eingesetztes Trichloracetat 1 bzw. 3	Zeit (h)	Temp. °C (Bad)	NaTA \rightarrow RO-CO-CCl ₃ \rightarrow RO-CO-CCl ₂ -R		Ausb. in % (isoliert)
				NBu ₄ Br in mol-% bez. auf NaTA	Produkt 2 bzw. 4	
CH ₂ =CH-CH ₂ -Br	—	10	60	5	2	71
CH ₂ =CH-CH ₂ -Br	1 ^{a)}	8	60	5	2	82
CH ₂ =CH-CH ₂ -Cl	—	20	50	10	2	—
CH ₂ =CH-CH ₂ -Cl	1 ^{a)}	20	50	10	2	61
PhCH ₂ Br	—	10	60	5	4a (R = CH ₂ Ph)	48
PhCH ₂ Br	3a (R = CH ₂ Ph) ^{a)}	8	60	5	4a	61
CH ₃ I	—	20	40	10	4b (R = CH ₃)	Spuren nach GC < 5%
CH ₃ I	3b (R = CH ₃) ^{a)}	80	40	10	4b	59
<i>n</i> -C ₄ H ₉ Br	—	20	60	10	4c (R = <i>n</i> -C ₄ H ₉)	—
<i>n</i> -C ₄ H ₉ Br	3c (R = C ₄ H ₉) ^{b)}	10	60	10	4c	23

^{a)} Molverhältnis Ester/NaTA = 1:1. — ^{b)} Molverhältnis Ester/NaTA = 1:2.

*¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur (25. 2. 1987): Inzwischen gelang es auch, Trichloracetophenon und Hexachloracetone mit Allylbromid/NaTA unter modifizierten Bedingungen umzusetzen.

Die zunächst überraschende Umsetzung wird verständlich, wenn man feststellt, daß bereits eine ganze Anzahl von Reaktionen bekannt ist, in denen hochchlorierte Verbindungen durch das Trichlormethanid-Anion dechloriert werden, wobei CCl_4 und ein neues Anion entstehen^{2,4-6}. Für den vorliegenden Fall werden die stabilen Anionen der Dichloressigsäureester auf folgende Weise erzeugt und in **4** verwandelt:



Diese Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Den *Farbwerken Hoechst, Zweigwerk Gersthofen*, danken wir für die Überlassung von Natriumtrichloracetat.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Gerät Varian EM 360 oder Bruker AM 300, mit TMS als interner Standard.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von **2** bzw. **3a-c**

a) Aus den Trichloressigsäureestern: 0.05 mol **1** bzw. **3a-c** werden zusammen mit 0.05 mol gepulvertem Natriumtrichloracetat unter Zusatz von 5 mol-% NBu_4Br (805 mg; 2.5×10^{-3} mol) in ca. 30 ml des entsprechenden Alkylhalogenids unter den in Tab. 1 angegebenen Bedingungen gerührt. Anschließend wird die feste Base abfiltriert und mit CH_2Cl_2 bzw. weiterem Alkylhalogenid gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden eingeeengt und im Ölpumpenvakuum destilliert. Zur Entfernung des Katalysators wäscht man nach dem Filtrieren mehrmals mit Wasser, trocknet mit Na_2SO_4 und engt dann ein, oder man versetzt nach dem Einengen mit Ether und filtriert das ausfallende NBu_4Br ab, engt erneut ein und destilliert.

b) Aus Alkylhalogeniden und Natriumtrichloracetat (NaTA): 0.10 mol NaTA (18.5 g) werden zusammen mit 5 mol-% NBu_4Br (1.6 g) bzw. 10 mol-% (3.2 g) unter den in Tab. 1 angegebenen Bedingungen in ca. 50 ml des Alkylhalogenids gerührt. Aufarbeitung wie oben.

(2-Propenyl)-2,2-dichlor-4-pentenoat (**2**): Sdp. 68°C/2 Torr. — IR: 3080 cm^{-1} , 2080, 2040, 1745, 1635, 1240, 960, 835, 685, 645. —

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.19$ (d, $J = 6.9$ Hz, 2H), 4.76 (d, 2H, $J = 5.7$), 5.25–5.46 (m, 4H), 5.84–6.0 (m, 2H).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_2$ (209.1) Ber. C 45.95 H 4.82
Gef. C 45.71 H 4.81

2-Chlorpentadiensäure: Schmp. 117–120°C (Zers.) [Lit.⁷ 118–119°C (Zers.)], durch 10 min Erwärmen von **2** mit 5proz. NaOH, 21% Ausbeute. — ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 5.5$ –5.9 (m, 2H), 6.4–7.2 (m, 1H), 7.47 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H), 10.78 (s, 1H).

Benzyl-2,2-dichlor-3-phenylpropionat (**4a**): Sdp. 120°C/0.1 Torr (Kugelrohr). — ¹H-NMR (CCl_4): $\delta = 3.61$ (s, 2H), 5.10 (s, 2H), 7.05–7.25 (m, 10H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_2$ (309.2) Ber. C 62.16 H 4.56
Gef. C 62.53 H 4.98

Methyl-2,2-dichlorpropionat (**4b**): Sdp. 40°C/2.3 Torr (Kugelrohr). — ¹H-NMR (CCl_4): $\delta = 2.2$ (s, 3H), 3.82 (s, 3H).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$ (157.0) Ber. C 30.61 H 3.85
Gef. C 30.21 H 4.03

Butyl-2,2-dichlorhexanoat (**4c**): Sdp. 60°C/0.6 Torr (Kugelrohr). — ¹H-NMR (CCl_4): $\delta = 0.75$ –1.7 (m, 14H), 2.24 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 4.11 (t, $J = 6.9$, 2H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_2$ (241.2) Ber. C 49.78 H 7.52
Gef. C 49.38 H 7.36

CAS-Registry-Nummern

1: 6304-34-3 / **2**: 105899-72-7 / **3a**: 26827-38-3 / **3b**: 598-99-2 / **3c**: 3657-07-6 / **4a**: 17640-02-7 / **4b**: 17640-02-7 / **4c**: 105899-13-8 / $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$: 106-95-6 / $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$: 107-05-1 / PhCH_2Br : 100-39-0 / MeI : 74-88-4 / BuBr : 109-65-9 / NBu_4Br : 1643-19-2 / $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CClCO}_2\text{H}$: 1727-36-2

- ¹ 34. Mitteilung: E. V. Dehmlow, J. K. Makrandi, *J. Chem. Res. (S)* **1986**, 32.
- ² W. M. Wagner, H. Klosterziel, A. F. Bickel, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **81** (1962) 925, 933; W. M. Wagner, H. Klosterziel, S. Van der Ven, A. F. Bickel, *ibid.* **81** (1962) 947.
- ³ E. V. Dehmlow, *Tetrahedron Lett.* **1976** 91; E. V. Dehmlow, Th. Remmler, *J. Chem. Res. (S)* **1977**, 72; (*M*) **1977**, 766.
- ⁴ H. Khalaf, *Tetrahedron Lett.* **1971** 4229.
- ⁵ E. V. Dehmlow, G. Höfle, *Chem. Ber.* **107** (1974) 2760.
- ⁶ E. V. Dehmlow, G. C. Ezimora, *Z. Naturforschung, Teil B*, **30** (1975) 825.
- ⁷ M. le Corre, *Ann. Chim.* **3** (1968) 193.

[276/86]