

## Notiz/Note

2-Acetyl-4,5,6-trichlor-1,3-tropolon durch Ringerweiterung von Tetrachlor-*o*-benzochinon mit Aceton

Herbert Kogler\*, Hans-Wolfram Fehlhaber, Karl Leube, Walter Dürckheimer

Hoechst AG,  
Postfach 8003 20, D-6230 Frankfurt am Main 80

Eingegangen am 23. Mai 1989

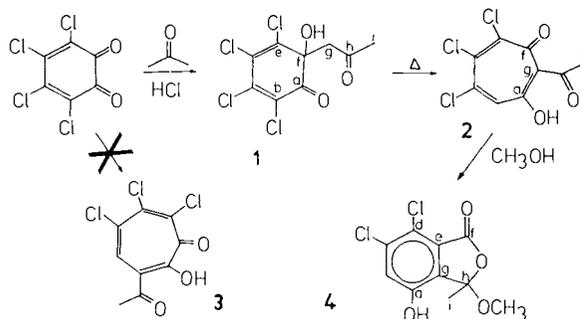
Key Words: Tropolone / Phthalide

2-Acetyl-4,5,6-trichloro-1,3-tropolone from Ring Enlargement of Tetrachloro-*o*-benzoquinone with Acetone

Reaction of tetrachloro-*o*-benzoquinone with acetone leads to 2-acetyl-4,5,6-trichloro-1,3-tropolone (**2**). The correct structure of this product was now determined using  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ -correlating NMR spectra. Methanolysis of the tropolone **2** opens an interesting pathway to the substituted phthalide **4**.

Im Jahre 1956 beschrieben Schenck und Mitarbeiter<sup>1)</sup> die protonenkatalysierte Reaktion von Tetrachlor-*o*-benzochinon mit Aceton und schlugen für das Reaktionsprodukt die Struktur **3** vor. Da uns diese Struktur und der vorgeschlagene Reaktionsweg nicht überzeugten, haben wir die Versuche wiederholt und nun für das Reaktionsprodukt Struktur **2** mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie beweisen können.

Beim Lösen in siedendem Methanol lagert sich **2** zu dem substituierten Phthalid **4** um, dessen Struktur gleichfalls aus  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren abgeleitet werden konnte.



Um die Struktur einer Verbindung aus NMR-spektroskopischen Daten ableiten zu können, verwendet man die Kopplungen der Signale<sup>2)</sup>, die Aufschluß über die Nachbarschaft der zugeordneten Kerne geben. Besonders übersichtlich gelingt das mit der zweidimensionalen Korrelationsspektroskopie<sup>3)</sup>.

Im vorliegenden Fall sind mangels Protonen nur die  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungen ein verlässlicher Hinweis auf chemische Verknüpfungen. Es wurden daher die  $^1J_{\text{CC}}$ -Kopplungen aus Doppelquanten-Spektren<sup>4-6)</sup> bestimmt. Als zusätzliche Information konnten die  $^nJ_{\text{CH}}$ -Kopplungen durch selektive Entkopplung gemessen und zugeordnet werden. Für **2** und **4** wurden die Bruttosummenformeln aus hochaufgelösten Massenspektren ermittelt.

Das Kohlenstoffgerüst von **2** ergibt sich aus der direkten Interpretation des zweidimensionalen INADEQUATE-Spektrums (siehe Abb. 1).

Die Auswertung der Protonen-Kohlenstoff-Kopplungen zeigt, daß nur die den C-Atomen C-7 und Acetyl-CH<sub>3</sub> zugeordneten Signale (128.3 ppm und 28.6 ppm, siehe experimentellen Teil) direkt mit einem Proton verbunden sind. Die Substituenten der restlichen C-Atome wurden aufgrund der chemischen Verschiebung zugeordnet. Zusätzlich konnte eine Chlorsubstitution für das Atom C-5 durch den aufgelösten Isotopeneffekt des Signals bei 133.8 ppm mit  $\Delta\delta = 0.014$  ppm nachgewiesen werden. Die den Atomen C-4 und C-6 zugeordneten Signale (140.7 ppm und 140.4 ppm) zeigen nur eine Unsymmetrie durch die Isotopenverteilung des gebundenen Chloratoms (Verhältnis 1:3).

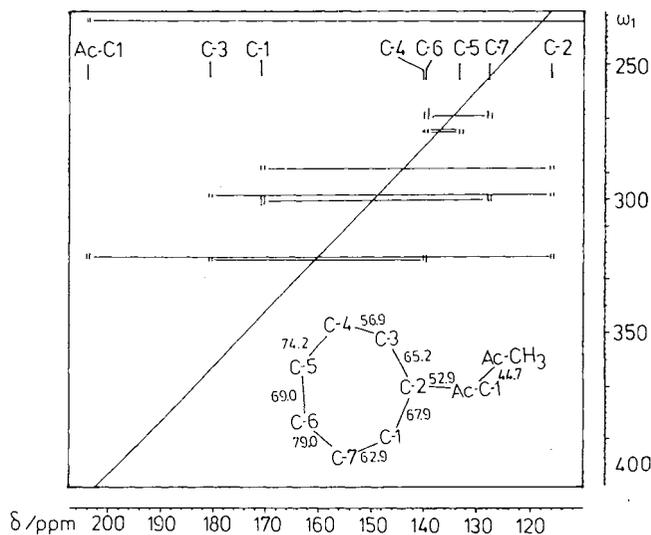


Abb. 1. Zweidimensionales INADEQUATE-Spektrum und Topologie von **2**; die  $^1J_{\text{CC}}$ -Kopplungen sind in die Formel eingezeichnet

Das Kohlenstoff-Skelett von **4** wurde aus der Größe der  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten abgeleitet (siehe Abb. 2). Wiederum ließen sich die Protonen aufgrund der charakteristischen  $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungen den direkten Kohlenstoffnachbarn zuordnen. Die übrigen Substituenten wurden aufgrund der chemischen Verschiebung der Kohlenstoffsignale und der Proton-Kohlenstoff-Fernkopplungen festgelegt.

So folgt die Phthalidstruktur indirekt aus der chemischen Verschiebung des Signals für C-3 (106.6 ppm) und seiner Fernkopplung zur OCH<sub>3</sub>-Gruppe. Damit mußte, um der Summenformel zu genügen, ein Ringschluß über ein Heteroelement erfolgt sein und dies zum einzigen Kohlenstoff-Atom mit freier Valenz (Signal bei 163.3 ppm).

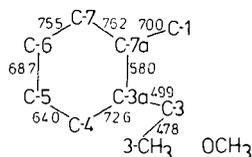


Abb. 2. Kohlenstoff-Grundgerüst von **4** und C-C-Kopplungskonstanten

Die Entstehung des Tropolons **2** kann zwanglos über das isolierbare Additionsprodukt **1** erklärt werden. Aus **1** bildet sich durch Addition der Methylengruppe an die zweite *o*-Chinon-Carbonylgruppe eine nicht isolierbare Norcaradien-Zwischenstufe, die sich durch Cycloreversion und anschließende HCl-Abspaltung zu **2** stabilisiert. Der Übergang von **1** zu **2** verläuft beim Schmelzen von **1** in fast quantitativer Ausbeute<sup>1)</sup>.

Die Umlagerung von **2** zu **4** kann man als Addition von Methanol an die Carbonylgruppe im siebengliedrigen Ring und anschließende Benzilsäure-Umlagerung verstehen. Unter erneuter HCl-Abspaltung aromatisiert die Zwischenstufe und stabilisiert sich durch Bildung des Phthalids **4**.

Die Autoren danken Herrn Prof. P. Welzel (Universität Bochum) für fruchtbare Diskussionsbeiträge.

## Experimenteller Teil

**2-Acetyl-4,5,6-trichlor-1,3-tropolon (2):** Die Ausbeuten bei der Herstellung von **2** nach Angabe in Lit.<sup>1)</sup> lagen bei etwa 30%. Eine Ausbeuteverbesserung ließ sich nach der folgenden Vorschrift erzielen: Man löst 50.0 g (0.2 mol) Tetrachlor-*o*-benzochinon in 250 ml Aceton, setzt 10 ml konz. Salzsäure zu und läßt 60 h bei Raumtemp. stehen. Die gelbliche Reaktionslösung wird i. Vak. eingeeengt. Der Rückstand, der im wesentlichen aus einem Gemisch von **2** und **1** besteht wird 10 min auf 130°C erhitzt. Es entweicht Chlorwasserstoff durch die Umwandlung von **1** zu **2**. Das Rohprodukt kristallisiert man aus ca. 500 ml Diethylether um. Man erhält 37.1 g (68%) **2** mit Schmp. 89°C (unkorrigiert) [Lit.<sup>1)</sup> 92°C]. –

H. Kogler, H.-W. Fehlhaber, K. Leube, W. Dürckheimer

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 K, 0.4 mol/l): δ = 204.5 [q, J<sub>CH</sub> = 6.0 Hz, Ac–C-1], 181.2 [s, C-3], 171.3 [dd, J<sub>CH</sub> = 4.5 Hz, C-1], 140.7 [d, J<sub>CH</sub> = 2.0 Hz, C-4], 140.4 [dd, J<sub>CH</sub> = 8.0 Hz, J<sub>CH</sub> = 2.0 Hz, C-6], 133.8 [d, J<sub>CH</sub> = 11.5 Hz, C-5], 128.3 [dd, J<sub>CH</sub> = 169.0 Hz, J<sub>CH</sub> = 7.0 Hz, C-7], 116.6 [ddq, J<sub>CH</sub> = 6.0 Hz, J<sub>CH</sub> = 5.0 Hz, J<sub>CH</sub> = 1.6 Hz, C-2], 28.6 [q, J<sub>CH</sub> = 126.0 Hz]. – INADEQUATE-Spektrum: Meßfrequenz 100.6 MHz (<sup>13</sup>C), 3.0 ml Probenvolumen, 512 × 4 k Datenpunkte, spektrale Breite in f<sub>1</sub>: 28 kHz, in f<sub>2</sub>: 20 kHz.

C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, Molmasse Ber. 265.930 Gef. 265.931 (MS)

**6,7-Dichlor-4-hydroxy-3-methoxy-3-methylphthalid (4):** Man löst 30.0 g (0.11 mol) **2** in 900 ml Methanol und erhitzt 1 h unter Rückfluß. Beim Einengen der Reaktionslösung auf ca. 50 ml kristallisieren 23.6 g (80%) **4** in reiner Form aus; Zers. ab 250°C. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 303 K, 0.2 mol/l): δ = 163.6 [s, C-1], 152.0 [d, J<sub>CH</sub> = 2.9 Hz, C-4], 135.0 [d, J<sub>CH</sub> = 4.0 Hz, C-6], 132.9 [dq, J<sub>CH</sub> = 6.0 Hz, J<sub>CH</sub> = 2.3 Hz, C-3a], 126.0 [s, C-7a], 122.3 [d, J<sub>CH</sub> = 166.2 Hz, C-5], 118.4 [d, J<sub>CH</sub> = 7.9 Hz, C-7], 106.6 [dsept, J<sub>CH</sub> = 1.0 Hz, J<sub>CH</sub> = 4.8 Hz, C-3], 51.0 [q, J<sub>CH</sub> = 143.1 Hz, OCH<sub>3</sub>], 23.1 [q, J<sub>CH</sub> = 129.0 Hz, 3-CH<sub>3</sub>].

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (263.1) Ber. C 45.66 H 3.06 Cl 26.95  
Gef. C 45.4 H 3.2 Cl 26.5

Molmasse Ber. 261.980 Gef. 261.980 (MS)

CAS-Registry-Nummern

**2:** 122801-15-4 / **4:** 17197-02-3 / Tetrachlor-*o*-benzochinon: 2435-53-2

<sup>1)</sup> G. O. Schenck, B. Brähler, M. Cziesla, *Angew. Chem.* **68** (1956) 247.

<sup>2)</sup> H. Kessler, H. Oschkinat, H. R. Loosli in: *Two-Dimensional NMR Spectroscopy* (W. R. Croasmun, R. M. K. Carlson, Hrsg.), S. 259, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987.

<sup>3)</sup> W. P. Aue, E. Bartholdi, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **64** (1976) 2229.

<sup>4)</sup> A. Wokaun, R. R. Ernst, *Chem. Phys. Letters.* **52** (1977) 407.

<sup>5)</sup> A. Wokaun, R. R. Ernst, *Mol. Phys.* **36** (1978) 317.

<sup>6)</sup> A. Bax, R. Freeman, S. P. Kempell, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4849.

[162/89]