

165. Reaktion von α -Chlorpropionyl-chlorid mit Triäthylamin Bildung eines Säurechlorid-enolesters

von R. Giger, M. Rey und André S. Dreiding

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(23. VII. 68)

Summary. Previous and new data are interpreted to mean that the two isomeric products $C_6H_7Cl_3O_2$ obtained by the selfcondensation of α -chloropropionyl chloride (I) in the presence of about 0.5 moleequivalent triethyl amine are acid chloride enolesters, namely *cis*- and *trans*-1.2-dichloropropenyl- α -chloropropionate (VIII). Similarly, dichloroacetyl chloride (X) was converted to trichlorovinyl-dichloroacetate (XI).

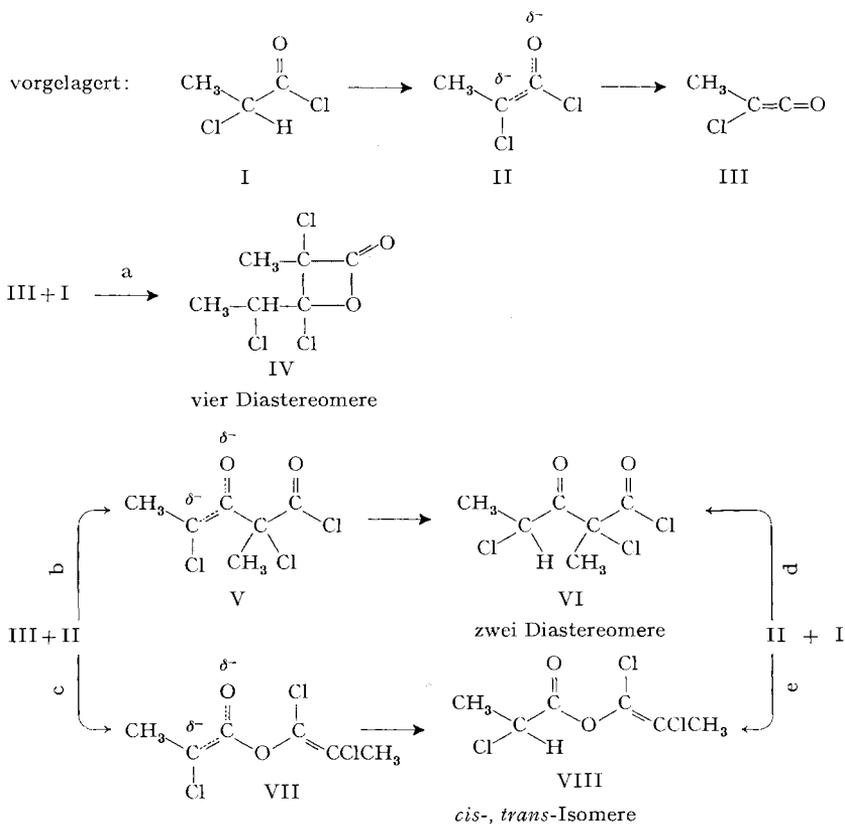
Im Verlaufe synthetischer Arbeiten mit aus Säurechloriden hergestellten Ketenen (siehe z. B. [1]) haben wir manchmal das Auftreten von Nebenprodukten beobachtet, welche sich aus den Elementen je einer Molekel Keten und Säurechlorid zusammensetzten. Ein solcher Fall wurde vor kurzem von BRADY & ROE [2] berichtet: Bei der Behandlung von α -Chlorpropionyl-chlorid (I) mit einem Unterschuss Triäthylamin in Hexan erhielten sie ein Gemisch zweier $C_6H_7Cl_3O_2$ -Isomeren, auf Grund deren Spektraleigenschaften sie Struktur VI vorschlugen. Auch der Abbau mit Nucleophilen zu bekannten α -Chlorpropionyl-Derivaten wurde zur Stütze dieser Hypothese herbeigezogen, obschon dabei jeweils eine leichte C-C-Spaltung angenommen werden musste. Eine IR.-Bande mittlerer Intensität bei $6,04 \mu$ wurde mit dem Vorkommen eines Teils des Produktes in der Enolform von VI erklärt.

Unsere eigenen Beobachtungen an den zwei Hauptprodukten dieser Reaktion bestätigen und ergänzen die von BRADY & ROE beschriebenen Eigenschaften. Wir wollen hier jedoch eine andere Interpretation ihrer Struktur in Betracht ziehen.

A priori kann man sich die folgenden drei Wege (s. Schema) zur Bildung von $C_6H_7Cl_3O_2$ -Isomeren vorstellen: Allen gemeinsam ist die vorgelagerte Deprotonierung des Säurechlorids I und die Verwandlung des Enolates II in das Keten III unter Abspaltung eines Cl^- . Das Keten III kann sich nun in einer Cycloaddition an die Carboxylgruppe des Säurechlorids I anlagern (Weg a) oder mit dem Enolat II entweder am Kohlenstoff (Weg b) oder am Sauerstoff (Weg c) reagieren.

Weg a zeigt die Bildung des Pseudosäurechlorids IV, für das vier Diastereomere möglich sind. Die IR.-Bande bei $6,04 \mu$ schliesst diese Struktur aus; das Kapillar-Gas-Chromatogramm zeigt nur zwei einander ähnliche Verbindungen (s. jedoch unten). Die Wege b und c führen zu den Enolaten V bzw. VII, von denen das erstere wohl eine schwächere, das letztere jedoch eine stärkere Basizität als das Enolat II aufweisen dürfte. Für V wäre also eher eine Rückreaktion zum Keten, für VII jedoch die Stabilisierung durch Protonenaufnahme (von I oder vom protonierten Amin) zum Produkt VIII zu erwarten.

Als alternative Wege zu VI und VIII muss auch die direkte Acylierung des Enolats II am Kohlenstoff (Weg d) oder am Sauerstoff (Weg e) durch das Säurechlorid I in Betracht gezogen werden. Da Acylierungen von Enolaten gewöhnlich schneller am



Sauerstoff stattfinden [3], würde man auch so die bevorzugte Bildung von VIII erwarten.

Tatsächlich passen die Eigenschaften der zwei (nicht getrennten) Hauptprodukte etwas besser auf die *cis*- und *trans*-Isomeren des Enolesters VIII als auf die zwei diastereomeren β -Ketosäurechloride VI:

1. Die IR.-Banden bei 5,60 und 6,04 μ entsprechen den C=O- und C=C-Gruppen eines Enolesters mit dem zu erwartenden Effekt der zusätzlichen Chloratome [4].

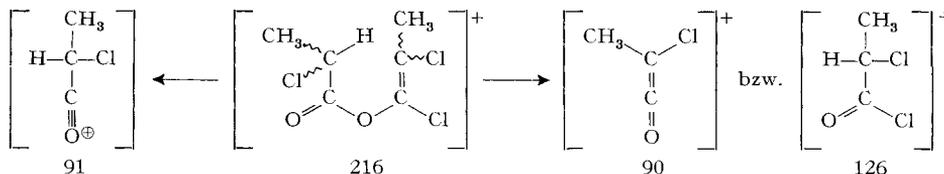
2. Das UV.-Spektrum zeigt Endabsorption mit $\epsilon_{216} = 3300$, ähnlich Vinylacetat mit $\epsilon_{216} = 1400$ [5].

3. Eine OH-Gruppierung, wie sie in der Enolform von VI zu erwarten gewesen wäre, ist auch in kleinerem Ausmass weder im IR.- noch im NMR.-Spektrum sichtbar. Das NMR.-Integrationsverhältnis der Methin- zu Methylprotonensignale ist nicht kleiner als 1:6.

4. Im 100-MHz-NMR.-Spektrum sind alle Signale paarweise in gleicher Intensität vorhanden; es handelt sich also um ein etwa 1:1-Gemisch von zwei Isomeren. Eine Zuordnung der Signalpartner zu den Isomeren ist noch nicht möglich; sonst lassen sich die Signale wie folgt zuordnen: NMR. (CCl_4): 4,45/Q ($J = 7$) und 4,44/Q ($J = 7$), zusammen 1 Pr (MeCHCl-); 2,26/S und 2,09/S, zusammen 3 Pr (*cis*- und *trans*-gele-

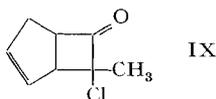
gene $\text{CH}_3\text{-CCl=CCl-O-}$); 1,76/D ($J = 7$) und 1,75/D ($J = 7$), zusammen 3 Pr ($\text{CH}_3\text{-CCl-}$) δ (Hz).

5. Das Massenspektrum zeigt neben $M^+ = 216$ besonders starke $(M - 90)^+ = 126$, $(M - 126)^+ = 90$ und $(M - 125)^+ = 91$ Signale. Nur die leichtesten der den Chlorisotopen zuzuschreibenden Fragmente sind hier angegeben; die andern zeigen sich ebenfalls, und zwar mit den der Anzahl Chloratome entsprechenden Intensitäten.

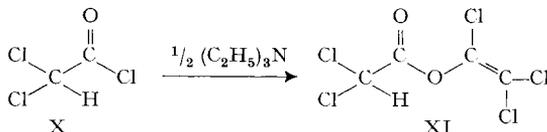


6. Die von BRADY & ROE beobachtete leichte Reaktion mit Äthanol, Wasser und Aminen zu α -Chlorpropionsäure-Derivaten ist für den Enolester VIII eines Säurechlorids durchaus plausibel.

Das Isomerenmisch VIII addiert sich selbst nicht an Cyclopentadien. In Gegenwart von Triäthylamin bildet sich jedoch ein Gemisch der Ketenaddukte IX. Dabei wird einfach ein Zurückdrängen der im Weg c aufgezeichneten Reaktion durch die Base angenommen. Es ist nicht von der Hand zu weisen, dass bei allen Ketenbildungen aus Säurechloriden ein Zwischenprodukt vom Typ VIII auftritt.



Tatsächlich wurde bei der Selbstkondensation von Dichloressigsäurechlorid (X) mit 0,5 Mol Triäthylamin ein Produkt isoliert, dessen Eigenschaften (*IR.*: 5,55 (s) und 6,19 (m) μ ; *NMR.*: $\delta = 6,15/S$) auf die Struktur XI passen.



Bei der Reaktion von I mit Triäthylamin entstand im Ausmass von etwa 10% auch ein Gemisch zweier Nebenprodukte deren Eigenschaften eine ähnliche Struktur vermuten lassen¹⁾.

Wir danken Prof. Dr. K.GROB, Kantonsschule Zürich, für die gas-chromatographischen Analysen mit Glaskapillarsäulen, PD Dr. M.HESSE für die Massenspektren, Herrn T.WINKLER für die NMR.-Spektren und Herrn H.FROHOFER für die IR.-Spektren. – Diese Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG und von der STIFTUNG FÜR WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNG AN DER UNIVERSITÄT ZÜRICH unterstützt.

Experimentelles. – *Cis-* und *trans*-1,2-Dichlorpropenyl- α -chlorpropionat (*cis*-V und *trans*-V). Eine Lösung von 167,2 ml (1,2 Mol) Triäthylamin in 160 ml trockenem Hexan wurde zu einer eis-

¹⁾ *Notiz bei der Korrektur:* Inzwischen liess sich die Struktur dieser Nebenprodukte als *cis*- und *trans*-1,2-Dichlorpropenyl- α -dichlorpropionat ableiten. Sie sind wahrscheinlich aus dem im α -Chlorpropionylchlorid als Verunreinigung enthaltenen α -Dichlorpropionylchlorid entstanden.

gekühlten und stark gerührten Lösung von 50,8 g (0,4 Mol) α -Chlorpropionylchlorid (I) in 400 ml Hexan unter N_2 -Atmosphäre während 4 Std. getropft, wobei sich laufend eine weisse Fällung bildete. Man liess das weiter gerührte Gemisch sich während 2 Std. auf Raumtemperatur erwärmen, filtrierte von der Fällung ab und dampfte im Rotationsverdampfer ein. Der dunkle Rückstand wurde bei 60–65°/1,5 Torr destilliert: 15,6 g (36% d. Th.) 1,2-Dichlorpropenyl- α -chlorpropionat (VIII) als schwach gelbes Öl. *UV.* (Cyclohexan): Endabsorption $\epsilon_{216} = 3300$. *MS.*: 218(4), 216(4), 130(4), 128(26), 126(40), 99(4), 97(7), 93(14), 92(41), 91(44), 90(91), 65(43), 64(17), 63(100), 62(42), 61(20), 56(6), 55(8) *m/e* (%). *NMR.* (CCl_4): 4,45/*Q* (*J* = 7) und 4,44/*Q* (*J* = 7), zusammen 1 Pr (MeCHCl–); 2,26/*S* und 2,09/*S*, zusammen 3 Pr (*cis*- und *trans*-gelegene CH_3 -CCl=CCl.O–); 1,76/*D* (*J* = 7) und 1,75/*D* (*J* = 7), zusammen 3 Pr (CH_3 -CCl–) δ (Hz). Die übrigen Eigenschaften waren mit den von BRADY & ROE [2] beschriebenen identisch.

Die gas-chromatographische Analyse auf Siliconöl zeigte zwei gleich intensive Hauptbanden sowie etwa 12% einer langsam wandernden, verbreiterten (wahrscheinlich doppelten) Nebenbande.

Die zwei Hauptprodukte wurden präparativ gas-chromatographisch von den Nebenprodukten getrennt. Die gas-chromatographische Analyse auf einer Glaskapillarkolonne mit Ucon LB und HB bestätigte, dass es sich tatsächlich nur um zwei Hauptprodukte handelte.

Das Nebenproduktgemisch¹⁾ zeigte die folgenden Eigenschaften: *IR.* (CCl_4): 5,55 (Schulter), 5,60 (*s*), 6,01 (*m*), 9,1 (breit) und 9,72 (*s*) μ . *NMR.* (CCl_4): 2,35/*S*; 2,29/*S* und 2,14/*S* im Verhältnis von etwa 2:1:1. *MS.*: 248 (*w*), 124 (*s*), 96 (*s*), 89 (*s*) *m/e*.

Unter den von BRADY & ROE [2] beschriebenen Bedingungen wurde eine 50-proz. Ausbeute an VIII erhalten.

Trichlorvinyl-dichloracetat (XI). Die Reaktion von 52,5 g (0,354 Mol) Dichloracetylchlorid (X) mit 24,7 ml (0,177 Mol) Triäthylamin in total 100 ml trockenem Hexan wurde nach der im vorangehenden Experiment beschriebenen Vorschrift ausgeführt. Destillation eines Teils des Rückstandes (6,5 g) im Kugelrohr bei 70–90°/0,01 Torr ergab 4,0 g (40%) Trichlorvinyl-dichloracetat (XI) als gelbes Öl. *IR.* ($CHCl_3$): 5,55 (*s*), 6,19 (*m*), 7,76 (*m*), 8,45 (*m*), 9,05 (*s*), 10,05–10,35 (breit) μ . *NMR.* (CCl_4): 6,15/*S* δ .

Reaktion von 1,2-Dichlorpropenyl- α -chlorpropionat (VIII) mit Cyclopentadien in Gegenwart von Triäthylamin. Eine Lösung von 4,18 ml (30 mMol) Triäthylamin in 4 ml trockenem Hexan wurde zu einer eiskalten und gut gerührten Lösung von 1,08 g (5 mMol) eines etwa 1:1-Gemisches von *cis*- und *trans*-1,2-Dichlorpropenyl- α -chlorpropionat (VIII) und 6,6 g (100 mMol) frisch monomerisiertem Cyclopentadien in etwa 20 ml Hexan während 10 Min. getropft. Das Gemisch wurde dann bei Zimmertemperatur weiter gerührt und später einfach stehengelassen. Gas-chromatographische Kontrollen zeigten, dass das Edukt VIII reagierte und nach 52 Std. fast ganz verschwunden war. Das Gemisch wurde filtriert, eingedampft und der Rückstand, nach Entfernung eines Vorlaufes bei 30–34°/1 Torr (Dicyclopentadien), im Kugelrohr bei 40–65°/1 Torr destilliert: 0,44 g eines Gemisches von *exo*- und *endo*-7-Chlor-7-methyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (IX) im Verhältnis von 4:1, das nach einem Gas-Chromatogramm mit einem authentischen Produkt [6] identisch war und noch etwa 22% Dicyclopentadien und 8% Ausgangsmaterial (*cis*- und *trans*-VIII) enthielt. Die Ausbeute an IX war demnach etwa 20% bezogen auf VIII.

Wenn das gleiche Reaktionsgemisch ohne Triäthylamin stehengelassen wurde, nahm entsprechend einer gas-chromatographischen Kontrolle die Konzentration des Eduktes VIII nicht ab, und es bildete sich auch kein Produkt IX.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. REY, U. A. HUBER & ANDRÉ S. DREIDING, *Tetrahedron Letters*, 1968, 3583.
- [2] W. T. BRADY & R. ROE JR., *Tetrahedron Letters*, 1968, 1977.
- [3] H. O. HOUSE & V. KRAMAR, *J. org. Chemistry*, 28, 3362 (1963).
- [4] C. N. R. RAO, "Chemical Application of Infrared Spectroscopy", p. 226, Academic Press, New York, N. Y. 1963; H. LAATO & R. ISOTALO, *Acta chem. scand.* 21, 2119 (1967).
- [5] W. PAIST, E. R. BLOUT, F. C. UHLE & R. C. ELDERFIELD, *J. org. Chemistry* 6, 280 (1941); G. R. CLEMO & W. COCKER, *J. chem. Soc.* 1946, 32.
- [6] W. T. BRADY & B. M. HOLIFIELD, *Tetrahedron Letters*, 1966, 5511.