

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. Kalvoda & G. Anner, *Helv.* 52, 2106 (1969).
 [2] P. Wieland & G. Anner, *Helv.* 51, 1932 (1968).
 [3] D. Hauser, K. Heusler, J. Kalvoda, K. Schaffner & O. Jeger, *Helv.* 47, 1961 (1964).
 [4] L. H. Knox, E. Velarde & A. D. Cross, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2533 (1963); L. H. Knox, E. Blossy, H. Carpio, L. Cervantes, P. Crabbé, E. Velarde & J. A. Edwards, *J. org. Chemistry* 30, 2198 (1965).
 [5] M. E. Wolff & T. Morioka, *J. org. Chemistry* 30, 2553 (1965).

13. Reaktionen von α -Chlorcarbonsäurechloriden mit Trialkylaminen

von R. Giger, R. Allain, M. Rey und A. S. Dreiding

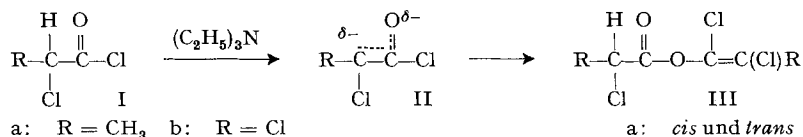
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(3. XII. 69)

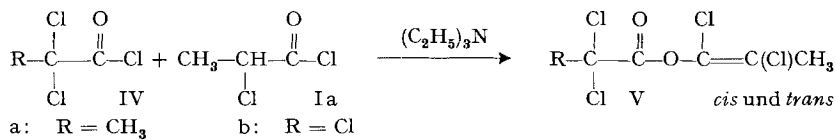
Summary. The condensation of α,α -dichloropropionyl chloride (IVa) and of trichloroacetyl chloride (IVb) with α -chloropropionyl chloride (Ia) in the presence of triethylamine led to two acid chloride enol-esters, both as mixtures of *cis*- and *trans*-isomers, namely 1,2-dichloropropenyl α,α -dichloropropionate (Va) and 1,2-dichloropropenyl trichloroacetate (Vb).

A mixture of triethylamine and trichloroacetyl chloride produced an oxidation-reduction reaction to give 48% 1,2,2,2-tetrachloroethyltrichloroacetate (VIII) and 69% 1-diethylamino-4,4,4-trichloro-1-butene-3-one (IX). Basic hydrolysis of IX led to 43% of glutaconic acid (XIII). Tripropylamine reacted in the same way with trichloroacetyl chloride to yield 1-dipropylamino-2-methyl-4,4,4-trichloro-but-1-ene-3-one (XIX) which was readily hydrolyzed in acid solution to α -trichloroacetyl-propionaldehyde (XX).

Vor kurzem haben wir [1] über die Bildung von Carbonsäurechlorid-Enolestern (III) aus zwei Molekeln α -Chlorcarbonsäurechlorid (mit α -Wasserstoff) (I) und Triäthylamin berichtet. Eines der Produkte (IIIa) war ein Gemisch der *cis*- und *trans*-Isomeren im Verhältnis von etwa 1:1. Die gleiche Reaktion ist auch von *Brady* [2] und von *Lavanish* [3] beobachtet worden.



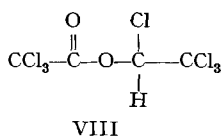
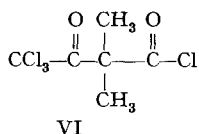
Wir postulierten, dass das zuerst gebildete Anion II vom Säurechlorid I durch O-Acylierung abgefangen wurde. Zur Bestätigung haben wir die Reaktion in Gegenwart von α -Chlorcarbonsäurechloriden ohne α -Wasserstoff, IV, ausgeführt, wobei die *zwei* Enolester Va und Vb¹⁾ entstanden:



¹⁾ Der eine dieser Vinylester, nämlich Vb, wurde in der früheren Publikation [1] als ein Nebenprodukt beschrieben und dort in Fussnote ¹⁾ interpretiert.

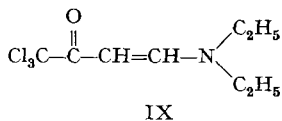
α,α -Dichlorpropionylchlorid (IVa) konkurrierte erfolgreich mit α -Chlorpropionylchlorid (Ia) beim Abfangen des Anions IIa des letzteren; denn ein äquimolares Gemisch der beiden Säurechloride Ia und IVa und Triäthylamin bildete ein etwa 4:1-Gemisch (23% Ausbeute) der zwei Chlorvinylester, nämlich 1,2-Dichlorprop-1-enyl- α,α -dichlorpropionat (Va, *cis* und *trans*, 1:1) und 1,2-Dichlorprop-1-enyl- α -chlorpropionat (IIIa, *cis* und *trans*, 1:1). Ein noch besseres Abfangreagenz war Trichloracetylchlorid (IVb), welches sich mit α -Chlorpropionylchlorid (Ia) und Triäthylamin ausschliesslich zu 1,2-Dichlorprop-1-enyl-trichloracetat (Vb, 54%, *cis* und *trans*, $\sim 2:1$) umsetzte.

Im Gegensatz dazu führte ein Versuch, das Anion des Isobutyrylchlorides mit Trichloracetylchlorid (IVb) abzufangen, nicht zum Produkt der O-Acylierung. In kleiner Menge entstand das Produkt der C-Acylierung, α -Trichloracetyl-isobutyrylchlorid (VI), welches vor kurzem von *Brady & Smith* [4] aus Dimethylketen und Trichloracetylchlorid erhalten worden war. Das Hauptprodukt ($\sim 10:1$) dieser

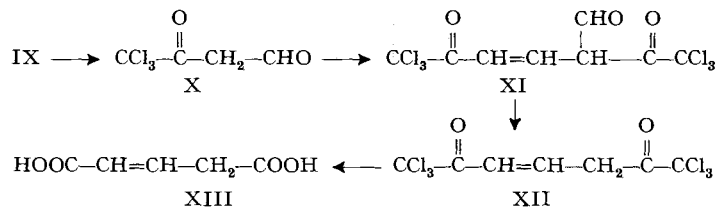


Reaktion war eine unbekannte Substanz, charakterisiert durch eine IR.-Bande bei $5,57 \mu$ und durch ein NMR.-Singlett bei $\delta = 6,78$ ppm. Bei Wiederholung der Reaktion ohne Isobutyrylchlorid wurde diese Substanz in 48-proz. Ausbeute in reiner Form erhalten. Auf Grund der NMR., IR.- und MS.-Daten schlagen wir dafür die Struktur von 1,2,2-Tetrachloräthyl-trichloracetat (VIII) vor. Nach etwa 2-tägiger Behandlung mit Wasser bildete sich aus VIII ein gas-chromatographisch identifiziertes 1:1-Gemisch von Chloral und Trichloressigsäure.

Da der Ester VIII ein Reduktionsprodukt von Trichloracetylchlorid ist, suchten wir nach einer oxydierten Substanz. Tatsächlich fanden wir in 60–70-proz. Ausbeute 1-Diäthylamino-4,4,4-trichlor-but-1-en-3-on (IX), Smp. $54-57^\circ$.



In heisser verdünnter oder konz. Salzsäure blieb IX unverändert, in heisser 10-proz. Natronlauge verwandelte es sich in Glutaconsäure (XIII; 43%). Diese Reaktion lässt sich über eine Hydrolyse (zu X), Aldolselbstkondensation (zu XI), Deformylierung (zu XII) und doppelte Haloformreaktion (zu XIII) erklären.



sächlich in nicht-enolisierter Form vorliegt. Der Unterschied in der Hydrolysierbarkeit der zwei Enamide (IX und XIX) ist noch ungeklärt.

Diese Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* und von der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* unterstützt.

Experimenteller Teil

Die NMR.-Spektren wurden in unserem Kernresonanzlaboratorium (Leitung Prof. W. v. Philipsborn), die MS.-Spektren in unserem Massenspektrometrie-Laboratorium (Leitung Prof. M. Hesse) und die IR.-Spektren in unserem Mikrolaboratorium (Leitung H. Frohofer) gemessen. Auch die Elementaranalysen stammen aus unserem Mikrolaboratorium.

Die Smp. wurden in einem Büchi-Schmelzpunktapparat (System Dr. Tottoli) gemessen und sind unkorrigiert.

IR.-Spektren: Die Banden sind in μ angegeben, wobei *w* = schwache, *m* = mittlere und *s* = starke Banden bedeuten

NMR.-Spektren: Die Signale der Spektren (aufgenommen mit einem Varian-A-60- oder -A-100-Spektrometer sind wie folgt beschrieben: Lösungsmittel (in Klammern); δ -Wert in ppm (bezogen auf internes Tetramethylsilan mit $\delta = 0$)/Multiplizität (Aufspaltung in Hz, S = Singlett, D = Dublett, T = Triplett, Q = Quartett, b = breit, g = gespalten), Pr. = Anzahl der Protonen (Zuordnung).

MS.-Spektren: Nur die intensivsten Signale sind als *m/e* mit deren Intensitäten in % derjenigen des intensivsten Fragmentes angegeben.

Gas-Chromatographie. – Methode A: Analytisch, 1520-B (*Aerograph*), Flammenionisations-Detektor, Ofentemperatur 90°, Säule: 5 Fuss lang, 1/8 Inch Durchmesser, beladen mit 5% Silicon SE-30 auf Chromosorb W, ~ 25 ml/Min. Stickstoff.

Methode B: Präparativ, Autoprep-A-700 (*Aerograph*), Hitzdraht-Detektor, Ofentemperatur 170°, Säule: 20 Fuss lang, 3/8 Inch Durchmesser, beladen mit 30% Silicon SE-30 auf Chromosorb W, ~ 150 ml/Min. Helium.

Methode C: Analytisch, 1520-B (*Aerograph*), Flammenionisations-Detektor, Ofentemperatur 90°, Säule: 5 Fuss lang, 1/8 Inch Durchmesser, beladen mit 5% QF-1 auf Chromosorb W, ~ 25 ml/Min. Stickstoff.

Methode D: Analytisch, 1520-B (*Aerograph*), Flammenionisations-Detektor, Ofentemperatur 223°, Säule: 5 Fuss lang, 1/8 Inch Durchmesser, beladen mit Poropak Q, ~ 25 ml/Min. Stickstoff.

1,2-Dichlor-prop-1-enyl- α,α -dichlorpropionat (Va). Eine Lösung von 6,1 g (60 mMol) Triäthylamin in 9 ml Hexan wurde langsam in eine gerührte und mit Eis gekühlte Lösung von 9,7 g (60 mMol) α,α -Dichlorpropionylchlorid (IVa) und 6,35 g (50 mMol) α -Chlorpropionylchlorid (Ia) in 40 ml Hexan getropft. Nach weiteren 2 Std. Rühren bei Raumtemperatur wurde das unlösliche Triäthylamin-hydrochlorid abgenutscht und das Filtrat im Rotationsverdampfer eingedampft. Destillation des Rückstandes (7,4 g) gab 2,93 g (23%) Öl vom Sdp. 63–66°/0,9 Torr. Gas-Chromatographie (Methode A) zeigte ein Gemisch von zwei Substanztypen im Verhältnis von 1:4 an. Mit Hilfe der Signale im NMR.-Spektrum dieses Gemisches und der gas-chromatographischen Retentionszeit liess sich das schneller wandernde Nebenprodukt als ein etwa 1:1 Gemisch des *cis*- und des *trans*-Isomeren von 1,2-Dichlor-prop-1-enyl- α -chlorpropionat (IIIa) [1] identifizieren. Das langsamere wandernde Hauptprodukt wurde präparativ gas-chromatographisch (Methode B) abgetrennt. Das NMR.-Spektrum und eine genaue gas-chromatographische Analyse (Methode C) liessen auf ein 1:1-Gemisch des *cis*- und des *trans*-Isomeren von 1,2-Dichlor-prop-1-enyl- α,α -dichlorpropionat (Va) schliessen. IR. (CCl_4): 5,54 (Schulter) 5,59 (*s*) 6,02 (*w*) μ . MS.: 250/252/254 (0,5), 126/128 (20), 97/99 (100), 62 (33), 61 (36) *m/e* (%). NMR. (CCl_4): 2,33/*S* ($\text{CH}_3\text{-CCl}_2\text{-}$); 2,27/*S* und 2,15/*S* (*cis*- und *trans*-gelegene $\text{CH}_2\text{-CCl=CCl-O}$) δ . Die drei Singlette zeigten ein Integrationsverhältnis von 2:1:1.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_4\text{O}_2$ (251,94) Ber. C 28,62 H 2,40% Gef. C 28,89 H 2,43%

1,2-Dichlor-prop-1-enyl-trichloracetat (Vb). Zu einer eisgekühlten Lösung von 9,1 g (50 mMol) Trichloracetylchlorid (IVb) und 6,1 g (60 mMol) Triäthylamin in 45 ml Hexan wurde unter Rühren eine Lösung von 6,35 g (50 mMol) α -Chlorpropionylchlorid (Ia) in 5 ml Hexan während 30 Min. getropft. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das ausgefallene Triäthylamin-

hydrochlorid abgenutscht und das Filtrat im Rotationsverdampfer eingedampft. Destillation des Rückstandes bei 68–70°/1,3 Torr gab 7,12 g (54%) einer Fraktion, die nach Gas-Chromatogramm (Methode A) aus 91% 1,2-Dichlorprop-1-enyl-trichloracetat (Vb) bestand. Durch nochmalige Destillation bei 68–69°/0,8 Torr wurde fast reines Vb erhalten. IR. (CCl₄): 5,55 (s); 6,01 (w) μ . MS.: 270/272/274 (7), 117/119 (100), 90/92 (52) *m/e* (%). NMR. (CCl₄): 2,30/S und 2,15/S im Verhältnis von 9:5 (*cis*- und *trans*-gelegene CH₂-CCl=CCl-O) δ . Gas-Chromatographie (Methode C) zeigte 2 Banden im Verhältnis von etwa 9:5.

C₅H₃Cl₅O₂ (272,36) Ber. C 22,05 H 1,11% Gef. C 22,48 H 1,45%

Reaktion von Trichloracetylchlorid (IVb), Isobutyrylchlorid und Triäthylamin. Zu einem eisgekühlten Gemisch von 9,1 g (50 mMol) Trichloracetylchlorid und 5,33 g (50 mMol) Isobutyrylchlorid in 40 ml Hexan wurde unter Rühren eine Lösung von 6,7 ml (50 mMol) Triäthylamin in 10 ml Hexan während 30 Min. getropft. Nach 60 Min. Rühren bei Raumtemperatur wurde über Nacht stehengelassen, das gebildete Triäthylamin-hydrochlorid abgenutscht und das Filtrat im Rotationsverdampfer eingedampft. Kugelrohrdestillation des Rückstandes (9,3 g) bei 65–85°/0,01 Torr gab 2,7 g farbloses Öl. Das NMR.-Spektrum zeigte je ein Singlett bei $\delta = 6,78$ und $\delta = 1,77$ im Intensitätsverhältnis von 5:3. Dass es sich hierbei um ein Gemisch von wenigstens 2 Substanzen handelt, ist auch aus dem IR.-Spektrum ersichtlich, welches drei C=O Banden aufweist (in CCl₄: 5,57, 5,66 Schulter und 5,74 μ). Das NMR.-Signal bei $\delta = 1,77$ und die IR.-Bande bei 5,74 μ liessen auf das Vorhandensein (etwa 10%) des von *Brady & Smith* [4] aus Dimethylketen und Trichloracetylchlorid erhaltenen α -Trichloracetyl-isobutyrylchlorids (VI) schliessen. Das NMR.-Singlett bei $\delta = 6,78$ und die IR.-Bande bei 5,57 μ wird dem 1,2,2,2-Tetrachloräthyl-trichloracetat (siehe unten) (VIII) zugeschrieben.

Reaktion von Triäthylamin mit einem Überschuss von Trichloracetylchlorid (IVb): 1,2,2,2-Tetrachloräthyl-trichloracetat (VIII) und 1-Diäthylamino-4,4,4-trichlor-but-1-en-3-on (IX). Zu einer gerührten Lösung von 9,1 g (50 mMol) Trichloracetylchlorid in 40 ml Hexan wurde unter Kühlung mit Eis eine Lösung von 5,2 ml (37,5 mMol) Triäthylamin in 10 ml Hexan während 20–30 Min. getropft. Nach Stehen über Nacht bei Raumtemperatur wurde vom ausgefallenen Triäthylamin-hydrochlorid abgenutscht und im Rotationsverdampfer eingedampft. Kugelrohrdestillation des Rückstandes gab 2,0 g (48%) einer Fraktion bei 65–80°/0,01 Torr. Nochmalige Destillation in einer kleinen Apparatur gab das analysenreine 1,2,2,2-Tetrachloräthyl-trichloracetat (VIII) vom Sdp. 60–61°/0,2 Torr. IR. (CCl₄): 5,58 (S) μ . NMR. (CCl₄): $\delta = 6,78/S$. MS.: 291 (1); 181 (2); 165 (52); 130 (17); 145 (21); 117 (100); 111 (17); 95 (7); 83 (26); 82 (54) *m/e* (%).

C₄HCl₇O₂ (329,33) Ber. C 14,59 H 0,31% Gef. C 15,15 H 0,32%

Wurde der Rückstand der Kugelrohrdestillation in Äther aufgenommen, zweimal mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft, so konnten durch Kugelrohrdestillation des Rückstandes (130–145°/0,01 Torr) noch 2,1 g (69%) 1-Diäthylamino-4,4,4-trichlor-but-1-en-3-on (IX) vom Smp. 45–51° erhalten werden. Nach Umkristallisierung aus Pentan stieg der Smp. der farblosen, sehr leichten Kristallschuppen auf 54–57° (Lit. Smp. 55,5–57° [5]). UV. (Cyclohexan): Max. 316 nm ($\epsilon = 22000$). IR. (CHCl₃): 5,99 (s), 6,03 (Schulter), 6,4 (s, b), 10,18 (m) μ . NMR. (CDCl₃): 7,82/D ($J = 13$) 1 Pr. (H-C1); 5,65/D ($J = 13$) 1 Pr. (H-C2); 3,40/Q ($J = 7,5$) 2 Pr. (N-CH₂); 3,35/Q ($J = 7,5$) 2 Pr. (N-CH₂); 1,28/T ($J = 7,5$) 3 Pr. (-CH₃); 1,24/T ($J = 7,5$) 3 Pr. (-CH₃); δ (Hz). MS.: 243/244/245 (4), 180 (15), 126 (100), 108 (7), 82 (11) *m/e* (%).

C₈H₁₂Cl₃NO Ber. C 39,25 H 4,95 Cl 43,5 N 5,72%
(244,56) Gef. „ 39,58 „ 4,43 „ 41,7 „ 5,76%

Hydrolyse von 1,2,2,2-Tetrachloräthyl-trichloracetat (VIII). Eine Mischung von 2,63 g (8 mMol) 1,2,2,2-Tetrachloräthyl-trichloracetat (VIII) und 20 ml Wasser wurde bei Raumtemperatur mit einem Magnet gerührt. Nach 40 Std. wurde die homogen gewordene wässrige Lösung gaschromatographisch (Methode D) auf die Gegenwart von Trichloressigsäure und Chloral untersucht. Das Gas-Chromatogramm (Retentionszeit und Pikform) war identisch mit demjenigen, welches durch Einspritzung der gleichen Menge einer äquimolaren Lösung von Trichloressigsäure und Chloral erhalten wurde.

Hydrolyse von 1-Diäthylamino-4,4,4-trichlor-but-1-en-3-on (IX). – a) *Mit konzentrierter Salzsäure.* 1,00 g (4,08 mMol) IX wurden in 10 ml konzentrierter (oder verdünnter) Salzsäure 5 Std. auf 80° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch mit Wasser verdünnt und die ausgefallene

Substanz abgenutzt. Nach dem Trocknen wurden 0,90 g (90%) eines festen Produktes erhalten, dessen NMR.-Spektrum identisch mit dem des Eduktes (IX) war.

b) *Mit 10-proz. Natronlauge*. 2,45 g (10 mMol) IX wurden in 30 ml 10-proz. NaOH unter Rühren 6 Std. auf 80–90° erhitzt. Das erhaltene Gemisch wurde mit 5-proz. HCl angesäuert und fünfmal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte wurden nach Trocknen über Na₂SO₄ im Rotationsverdampfer eingedampft. Kristallisation des Rückstandes aus Aceton/Benzol gab 0,28 g (43%) einer Substanz vom Smp. 132–135°, die sich durch Vergleich des NMR.-Spektrums mit dem eines authentischen Präparates als Glutaconsäure (XIII) identifizieren liess.

Reaktion von Trichloracetylchlorid (IVb) mit Tripropylamin (XVIII). – a) *α-Trichloracetylpropionaldehyd (XX)*. In eine gerührte Lösung von 25,6 g (180 mMol) Tripropylamin (XVIII) in 200 ml Methylchlorid wurden während 30–40 Min. 32,7 g (180 mMol) Trichloracetylchlorid getropft, wobei sich das Gemisch leicht erwärmte. Nach weiterem vierstündigem Rühren wurde das Methylchlorid im Rotationsverdampfer abgedampft, der Rückstand in 200 ml Äther aufgenommen und durch Abnutschen vom ätherunlöslichen Tripropylaminhydrochlorid befreit. Die Ätherlösung wurde mit 50 ml Wasser, 50 ml 10-proz. HCl und nochmals mit 50 ml Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft. Destillation des Rückstandes bei 108–109°/25 Torr gab 11,2 g (72%) *α*-Trichloracetylpropionaldehyd (XX) als farblose Flüssigkeit. IR. (CHCl₃): 5,72 (Schulter) und 5,78 (s) μ . NMR. (CDCl₃): 9,60/D (*J* = 1,9) 1 Pr. (–CH=O); 4,42/Q \times D (*J* = 6,8 und 1,9) 1 Pr. (–CH–C=O); 1,58/D (*J* = 6,8) 3 Pr. (CH₃); δ (Hz). Ausserdem sind bei δ = 2,13/S, *g* und bei δ = 13,2/S, *b* noch zwei kleine Signale im Integrationsverhältnis von ca. 3:1 sichtbar, welche möglicherweise der Methylgruppe und der OH-Gruppe der enolischen Form von XX (~ 20%) zuzuschreiben sind.

b) *1-Dipropylamino-2-methyl-4,4,4-trichlor-but-1-en-3-on (XIX)*. 28,6 g (200 mMol) Tripropylamin (XVIII) und 18,2 g (100 mMol) Trichloracetylchlorid wurden, wie oben beschrieben, in 200 ml Methylchlorid zur Reaktion gebracht. Nach sechsstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Methylchlorid im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit 300 ml Äther während 60 Min. gerührt und durch Abnutschen vom ätherunlöslichen Tripropylaminhydrochlorid befreit. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde ein Teil des Rückstandes im Kugelrohr bei 130–140°/0,05 Torr destilliert. Dieses Destillat war jedoch immer noch mit Tripropylaminhydrochlorid verunreinigt (nach NMR.-Spektrum). Ein fast reines Präparat von 1-Dipropylamino-2-methyl-4,4,4-trichlor-but-1-en-3-on (XIX) wurde (mit etlichem Verlust) durch Chromatographie auf Silicagel mit Äther und anschliessende Destillation im Kugelrohr bei 125–130°/0,05 Torr erhalten. IR. (CHCl₃): 3,42 (*m*), 5,80 (*w*), 6,08 (*w*), 6,34 (*s*) μ . NMR. (CDCl₃): 8,00/S, 1 Pr. (–CH=C–); 3,33/T (*J* = 6,8) 4 Pr. (2 \times N–CH₂–); 2,07/S, 3 Pr. (=C–CH₃); 2,05–1,2/M, 4 Pr. (2 \times C–CH₂–C); 0,94/T (*J* = 6,8) 6 Pr. (2 \times C–CH₃); δ (Hz).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Giger, M. Rey & A. S. Dreiding, *Helv.* 51, 1466 (1968).
- [2] W. T. Brady & R. Roe, jr., *Tetrahedron Letters* 1968, 1977; W. T. Brady, private Mitteilung.
- [3] J. M. Lavanish, *Tetrahedron Letters* 1968, 6003.
- [4] W. T. Brady & L. Smith, *J. org. Chemistry* 33, 4550 (1968).
- [5] A. M. Platoshkin, Yu. A. Cheburkov & I. L. Knunyants, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1969, 112 [*Chem. Abstr.* 70, 114541c (1969)]; R. R. Fraser & R. B. Swingle, *Tetrahedron* 25, 3469 (1969).