

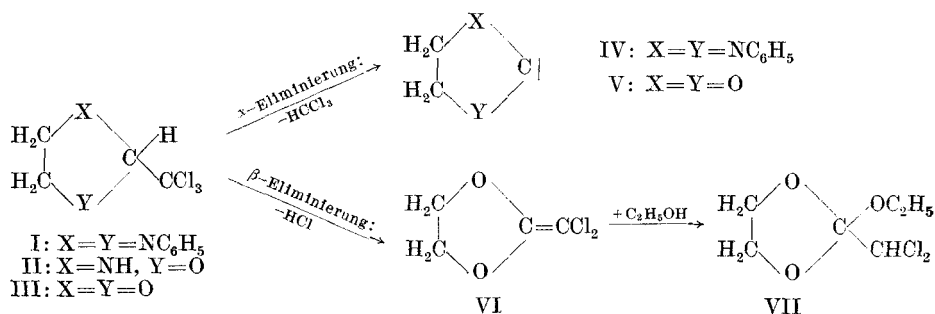
Zur α -Eliminierung von Chloroform aus trichlormethylsubstituierten Verbindungen

VON WALTER RUSKE UND ILSE HARTMANN

Inhaltsübersicht

Werden im 1.3-Diphenyl-2-trichlormethyl-imidazolidin (I) die N-Atome schrittweise durch O-Atome ersetzt, so tritt die Fähigkeit zur α -Eliminierung von Chloroform unter Bildung eines Carbens zurück. Statt dessen erfolgt eine β -Eliminierung von Chlorwasserstoff. Dieser Reaktionstyp wird auch beim α -Phenyl- β , β -trichloräthyl-methyläther beobachtet.

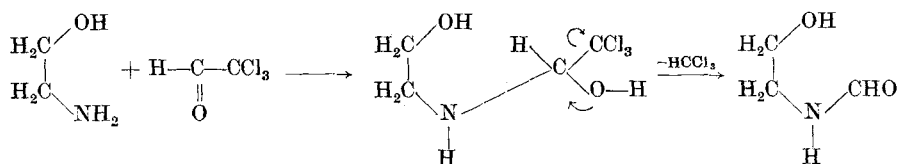
Im Rahmen anderweitig interessierender α -Eliminierungen von Cyanwasserstoff tauchte die Frage auf, inwieweit die kürzlich von H. W. WANZLICK und E. SCHIKORA¹⁾ festgestellte Abspaltbarkeit von Chloroform aus I zu dem Carben IV allgemeine Gültigkeit besitzt, da die Trichlormethylgruppe in etwa hinsichtlich ihrer elektronischen Effekte der Nitrilgruppe vergleichbar ist. Zu diesem Zweck sollten die bei schrittweisem Ersatz der N-Atome des Imidazolidinkerns durch O-Atome erhältlichen trichlormethylierten Verbindungen II und III hinsichtlich ihres Verhaltens beim Erhitzen in indifferenten Lösungsmitteln untersucht werden.



Durch Umsetzung von Äthanolamin mit Chloral in Eisessig wurde das 2-Trichlormethyl-1.3-oxazolidin(II) hergestellt, das bei der Destillation unter Atmosphärendruck nur sehr geringfügig zersetzt wird, ohne daß

¹⁾ Angew. Chem. **72**, 494 (1960); Chem. Ber. **94**, 2389 (1961).

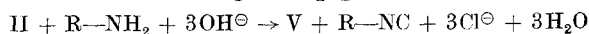
dabei die Bildung von Chloroform nachgewiesen werden kann. Die Verbindung wird sowohl von Säuren als auch Alkalien leicht rückläufig zerlegt, da ja die Beständigkeit von N.O-Acetalen wesentlich geringer als die von O.O-Acetalen ist. Wird übrigens bei der Darstellung von II auf den Zusatz von Eisessig verzichtet, verläuft die Reaktion der Partner sehr heftig unter Bildung von N-Formyläthanolamin und Chloroform. Letzteres stammt aus einer β -Eliminierungsreaktion:



Es erschien daher günstiger, zum Studium der strukturellen Faktoren zum O.O-Acetal, also der Verbindung III, überzugehen.

Versuche mit dem 2-Trichlormethyl-1.3-dioxolan(III) zeigten nun die starke Strukturabhängigkeit der WANZLICKSchen Eliminierungsreaktionen, die hier im Gegensatz zu I allein durch thermische Behandlung von III in wasserfreien Kohlenwasserstoffen wie Toluol, Xylol oder Tetralin oder auch in Dioxan mit oder ohne Zusatz von Kaliumcarbonat, Kaliumhydroxyd oder Pyridin nicht eintrat. Die Verwendung einer absolut alkoholischen Natriumäthylatlösung (1 Mol Na pro Mol III) in Benzol führte hingegen unter β -Eliminierung von Chlorwasserstoff zur Bildung von VI, das analog zu den Ergebnissen von S. M. McELVAIN und M. J. CURRY²⁾ bei der Reaktion von III mit Kalium-tert.-butylat in Gegenwart von Methanol überschüssiges Äthanol unter Bildung von VII anlagert. Mit überschüssigem Natriumäthylat erfolgt eine progressive Alkoholyse auch der Chloratome der Dichlormethylgruppe. Die Analysenwerte der isolierten Verbindung deuteten auf das Vorliegen des 2-Äthoxy-2-äthoxychloromethyl-1.3-dioxolans.

Einen weiteren Beweis für die Resistenz von III gegenüber der α -Eliminierung von Chloroform stellt auch die Umsetzung mit n-Butylamin und Kaliumhydroxyd in Benzol nach dem von L. MALATESTA³⁾ angegebenen Verfahren dar, nach dem die Bildung des n-Butylisonitrils als Maß für die Chloroformabspaltung gemäß dem Schema



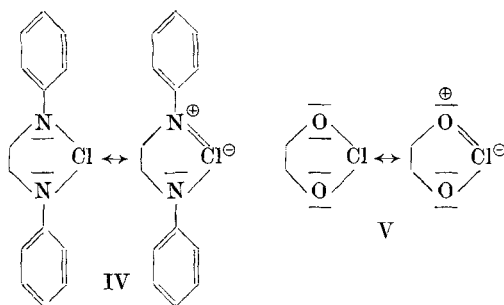
zu verwerten gewesen wäre, wenn möglicherweise das Carben V sich durch Sekundärreaktionen seinem Nachweis entzogen hätte. Auch hier wurden aber selbst nach 60-stgd. Kochen die Ausgangsstoffe quantitativ zurück-

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **70**, 3781 (1948).

³⁾ Gazz. chim. Ital. **77**, 238 (1947).

gewonnen. Mit Anilin als Aminkomponente wurde zwar der Geruch nach Phenylisonitril beobachtet, ohne daß es allerdings in Substanz isoliert werden konnte. Möglicherweise ist hier die positive Reaktion auf eine geringfügige alkalikatalysierte Dissoziation von III zu Äthylenglykol und Chloral und Spaltung des letzteren unter Chloroformbildung zurückzuführen, das dann zur Entstehung des Isonitrils Veranlassung gibt.

Die Carbenbildung beispielsweise aus Trichloressigsäure-äthylester wird eingeleitet durch den nukleophilen Angriff des Alkoxyliens auf das Carbonyl-C-Atom unter Herauslösung des Trichlormethyl-anions, das sich unter Abgabe eines Chloridions zum Dichlorcarben stabilisiert⁴⁾. Der Primärschritt ist also die alkalikatalysierte Ablösung des Trichlormethyl-anions. Vergleicht man nun die strukturellen Gegebenheiten am Imidazolidin- und Dioxolanderivat, so ist die elektronenziehende Wirkung einer OR-Gruppe ausgeprägter als die einer NR₂-Gruppe. In III ist daher das C-Atom 2 durch die induktiven Effekte der beiden Sauerstoffatome elektronenärmer als das analoge Atom in I, so daß der nukleophile Angriff des verwandten Äthoxyanions erleichtert sein sollte. Hierbei würde aber ein Carben (V) entstehen, dessen Energieinhalt auf Grund der ungünstigeren Delokalisierungsmöglichkeit der π -Elektronen höher liegt als in IV, da einmal der Konjugationseffekt einer NR₂-Gruppe größer ist als der einer OR-Gruppe, zum anderen, weil in IV zusätzlich die Konjugation mit den Phenylkernen hinzukommt. Daher löst das Äthoxyion bei III im Primärschritt das Proton vom C-Atom 2, und sekundär erfolgt die Abspaltung eines Cl⁻-Anions aus der Trichlormethylgruppe unter Bildung des hinsichtlich der Substituenteneinflüsse annähernd symmetrisch gebauten

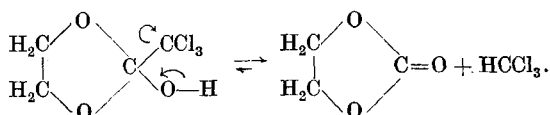


Äthylenderivats VI.

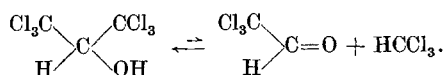
Dieser Symmetriefaktor dürfte es auch sein, der die Beständigkeit einer Reihe einfacher Moleküle bzw. ihre Nichtexistenz erklärt. So sind beispielsweise Carbonylcyanid und Phosgen bekannt, während die nur einseitig substituierten Verbindungen Formylcyanid bzw. -chlorid bisher

⁴⁾ W. E. PARHAM u. E. E. SCHWEIZER, J. org. Chemistry **24**, 1733 (1959).

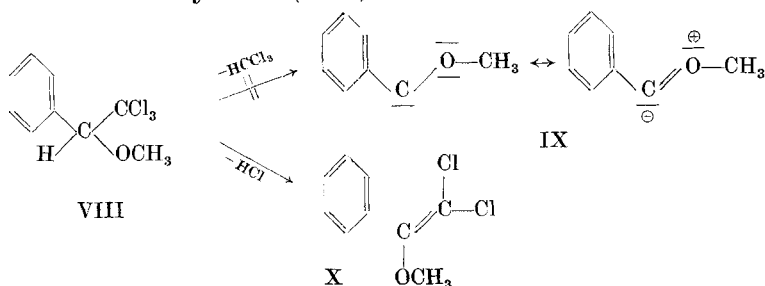
nicht dargestellt werden konnten⁵⁾. Auch das Verhalten des 2-Hydroxy-2-trichlormethyl-1,3-dioxolans, das beim Erhitzen auf 110° in Gegenwart von Alkali oder Pyridin β -ständig Chloroform abspaltet⁶⁾, ist von dieser Betrachtungsweise aus verständlich, da auch hier ein symmetrisches und damit energetisch begünstigtes Molekül, der Kohlensäure-äthylenester, entsteht:



Der Zerfall dieses Trichlormethylderivats stellt die Umkehrung des von C. WILLGERODT⁷⁾ eingeführten Verfahrens der Chloroformanlagerung an Carbonylverbindungen dar. Das Gleichgewicht kann hier sehr leicht zugunsten der Carbonylverbindung verschoben werden. Anders liegen die Verhältnisse im Falle der von O. NEUNHOEFFER und A. SPANGE⁸⁾ untersuchten Reaktion zwischen Chloral und Chloroform. Hier ist das entstehende Hexachlorisopropanol auf Grund seines Symmetriefaktors begünstigt:



Während bei allen derartigen, aus Carbonylverbindungen und Chloroform abgeleiteten Trichlormethyl-carbinolen stets mit der rückläufigen, unter β -Eliminierung von Chloroform ablaufenden Spaltung zu rechnen ist, war es von Interesse zu untersuchen, ob durch Verätherung der Hydroxylgruppe auch eine α -Eliminierung zu erreichen ist. Wir wählten in diesem Falle das Trichlormethylphenyl-carbinol aus Benzaldehyd und Chloroform⁹⁾, das sich mit Diazomethan in Cyclohexan als Lösungsmittel glatt in seinen Methyläther (VIII) überführen läßt. Die Wahl von VIII



⁵⁾ W. RUSKE u. H. J. JAHNS, Z. Chem. **1**, 158 (1961).

⁶⁾ H. MEERWEIN u. H. SÖNKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2375 (1931).

⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **14**, 2451 (1881).

⁸⁾ Liebigs Ann. Chem. **632**, 22 (1960).

⁹⁾ W. S. RAPSON, D. H. SAUNDNER u. E. T. STEWART, J. chem. Soc. (London) **1944**, 74.

erfolgte aus dem Grunde, da auch hier der Phenylrest möglicherweise zu einer Stabilisierung des Carbens IX hätte Veranlassung geben können.

Die Destillation von VIII unter Atmosphärendruck sowie längeres Erhitzen in Tetralin führte jedoch unter β -Eliminierung von Chlorwasserstoff zur Bildung von X, das am günstigsten unter dem katalytischen Einfluß von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung erhalten wird. Im Gegensatz zu VI zeigt X keine Tendenz zu einer weiteren Alkoholanlagerung. Kochen von VIII in verdünnter wäßriger Natronlauge hingegen gibt unter langsamer Verseifung der Trichlormethylgruppe Mandelsäuremethyläther.

Nach den hier geschilderten Ergebnissen folgt, daß die α -Eliminierung von Chloroform aus trichlormethylsubstituierten Verbindungen weitgehend von den elektronischen Gegebenheiten der Ausgangs- und Endprodukte abhängig und sicher keine allgemeine Reaktion zur Darstellung von Carbenen ist.

Beschreibung der Versuche

2-Trichlormethyl-1.3-oxazolidin (II): 6,1 g (0,1 Mol) Äthanolamin werden in 20 cm³ Eisessig gelöst und unter Kühlung zu 14,7 g (0,1 Mol) Chloral gegeben. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs geht eine bei 115°/20 Torr siedende, im Kühler erstarrende Fraktion über, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 75° schmilzt. Ausbeute 20 g (96%). Das IR-Spektrum in KBr zeigt eine NH-Valenzschwingung bei 3290/cm.

$C_4H_6Cl_3NO(190,47)$	ber. C 25,22 H 3,18 Cl 55,85 N 7,35
	gef. C 25,39 H 3,09 Cl 55,78 N 7,75

Hydrochlorid: Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung des Oxazolidins unter Eiskühlung; Schmp. 181°.

$C_4H_7Cl_4NO(226,94)$	ber. C 21,17 H 3,11 N 6,17
	gef. C 21,48 H 3,09 N 6,49

Umkristallisieren aus Alkohol liefert das Hydrochlorid des Äthanolamins, Schmp. 84°. Bei dem Versuch, das Pikrat von II mit einer äthanol. Lösung von Pikrinsäure zu erhalten, bildete sich ebenfalls das Pikrat des Äthanolamins, Schmp. 159°.

N-Formyläthanolamin entstand bei der Umsetzung der Komponenten im gleichen Mengenverhältnis wie oben ohne Zusatz von Eisessig. Destillation der Reaktionsmischung lieferte 11 g (etwa 0,1 Mol) Chloroform und 8 g (etwa 0,1 Mol) N-Formyläthanolamin vom Sdp. 175°/12 Torr¹⁰).

2-Trichlormethyl-1.3-dioxolan (III): Die Vorschrift von N. A. MELDRUM und G. M. VAD¹¹) erwies sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen amerikanischer Autoren²) als ungenügend. Günstiger zur Herstellung war das Verfahren von J. BOESEKEN¹²), nach dem 147,5 g (1 Mol) Chloral, 62 g (1 Mol) Äthylenglykol und 20 cm³ konz. H₂SO₄ vorsichtig vermischt und einige Zeit mäßig erwärmt werden. Eingießen des dunkel gefärbten Reaktionsprodukts in Wasser, Wasserdampfdestillation, Extraktion des Destil-

¹⁰) H. WENKER, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1079 (1938).

¹¹) J. Ind. chem. Soc. **13**, 118 (1936); Chem. Abstr. **30**, 4815 (1936).

¹²) Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam **35**, 1084 (1926); Chem. Zbl. **1927**, I, 2987.

lats mit Äther und Vakuumdestillation des Rückstands gibt 92 g (48%) III; Sdp. 95°/15 Torr, Schmp. 42°.

2-Äthoxy-2-dichlormethyl-1.3-dioxolan (VII): 10 g (etwa 0,05 Mol) III werden in 50 cm³ Benzol gelöst, aus 1,5 g (etwa 0,05 Mol) Natrium hergestelltes und bei 200° getrocknetes Natriumäthylat hinzugegeben und die Mischung schwach erwärmt. Absaugen vom NaCl (3,3 g, entspr. etwa 0,045 Mol), Abdampfen des Lösungsmittels und Fraktionieren liefert 3,2 g VII mit einem Sdp. von 100–110°/17 Torr. Der Siedebereich ließ sich auch durch mehrmaliges Fraktionieren nicht einengen.

$C_6H_{10}Cl_2O_3$ (201,06)	ber. C 35,84	H 5,01	Cl 35,27
	gef. C 35,39	H 5,19	Cl 34,57

Wiederholung des Versuchs unter Verwendung von aus 4,5 g (etwa 0,15 Mol) Natrium hergestellten Äthylats gab neben harzigen Rückständen und 4,5 g NaCl 1,8 g einer hauptsächlich aus 2-Äthoxy-2-äthoxychlormethyl-1.3-dioxolan bestehenden Fraktion vom Sdp. 125–130°/22 Torr.

$C_8H_{15}ClO_4$ (210,66)	ber. C 45,61	H 7,18
	gef. C 45,35	H 7,26

Trichlormethyl-phenyl-carbinol: Die Herstellung erfolgte nach den Angaben der Literatur⁹⁾ und lieferte die Verbindung in einer Ausbeute von 7% mit einem Sdp. 144°/35 Torr, Schmp. 35–37°.

α -Phenyl- β - β -trichloräthyl-methyläther (VIII): Zu 10 g der vorstehenden, in 45 cm³ Cyclohexan gelösten Verbindung wird aus 10 g Nitrosomethylharnstoff im gleichen Lösungsmittel hergestelltes Diazomethan gegeben, anschließend schwach erwärmt und bis zum Farbloswerden der Lösung gerührt. Fraktionieren liefert nach dem Abtrennen des Lösungsmittels 9 g (82%) VIII vom Sdp. 158°/38 Torr, das nach längerem Stehen in der Kälte erstarrt und dann bei 59° schmilzt.

$C_9H_9Cl_3O$ (239,54)	ber. C 45,13	H 3,79	Cl 44,40	OCH ₃ 12,95
	gef. C 45,07	H 3,54	Cl 43,98	OCH ₃ 12,46

α -Phenyl- β - β -dichlorvinyl-methyläther (X): 4 g (etwa 0,16 Mol) VIII werden mit der aus 1,1 g (etwa 0,48 Mol) Natrium in 80 ccm Alkohol bereiteten Lösung 3 Std. unter Rückfluß gekocht, anschließend vom NaCl (2,5 g, entspr. etwa 0,1 Mol) abgesaugt, das Filtrat mit Wasser versetzt, mit HCl vorsichtig neutralisiert und mit Äther extrahiert. Fraktionieren liefert 3 g (88%) X vom Sdp. 125–126°/20 Torr als eine stechend riechende, farblose Flüssigkeit, die in Chloroform gelöstes Brom unter Entfärbung anlagert.

$C_9H_8Cl_2O$ (203,08)	ber. C 53,23	H 3,97	Cl 34,92
	gef. C 53,40	H 4,19	Cl 35,08

Mandelsäuremethyläther: 2 g (etwa 0,08 Mol) VIII werden in 10 cm³ verd. NaOH (1:2) 8 Std. unter Rückfluß gekocht. Extraktion der abgekühlten Lösung mit Äther gibt 1,8 g (etwa 0,07) Mol unverändertes VIII vom Schmp. 58°. Nach dem Ansäuern der wäßrigen Phase mit verd. H₂SO₄ fällt nach einigem Stehen der Methyläther mit einem Schmp. von 60–65° aus. Das wäßrige Filtrat gibt mit AgNO₃-Lösung einen Niederschlag von AgCl.

$C_9H_{10}O_3$ (166,18)	ber. C 65,05	H 6,07
	gef. C 65,27	H 5,74

Berlin, II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Februar 1962.