

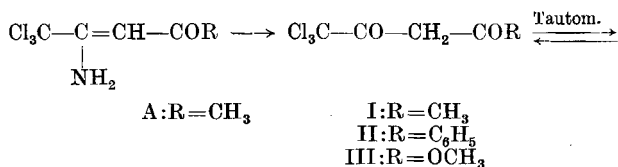
Darstellung und Aminolyse des 1,1,1-Trichloracetylacetons

Von C. RINGEL¹⁾ und ROLAND MAYER

Inhaltsübersicht

1,1,1-Trichloracetylaceton (I) und ω, ω, ω -Trichlorbenzoylaceton (II) sind aus den Kondensationsprodukten von Trichloracetonitril an Acetylaceton bzw. Benzoylaceton leicht zugänglich. I reagiert mit Aminen und mit Hydrazin je nach den Bedingungen unter Erhalt oder unter Eliminierung der Trichlormethylgruppe. Über das Anil von I wurde 2-Methyl-4-trichlormethyl-chinolin (IX) erhalten. I kann mit Hydrazin zu 3-Methyl-5-trichlormethyl-pyrazol (XI) oder zu 3-Methyl-pyrazolon-(5) (XIII) cyclisiert werden.

Die im Arbeitskreis von M. COENEN beschriebenen²⁾ ungesättigten Aminocarbonylverbindungen 1,1,1-Trichlor-2-aminopenten-2-on-(4) (A), 1,1,1-Trichlor-2-amino-4-phenyl-4-oxo-buten-(2) und 3-Amino-4,4,4-trichlor-crotonsäuremethylester gehen durch saure Hydrolyse glatt in die entsprechenden β -Dicarbonylverbindungen über. Wir konnten auf diesem Wege erstmalig 1,1,1-Trichloracetylaceton (I) und ω, ω, ω -Trichlorbenzoylaceton (II) darstellen und auch den bereits bekannten³⁾ 4,4,4-Trichlor-crotonsäuremethylester (III) gewinnen.



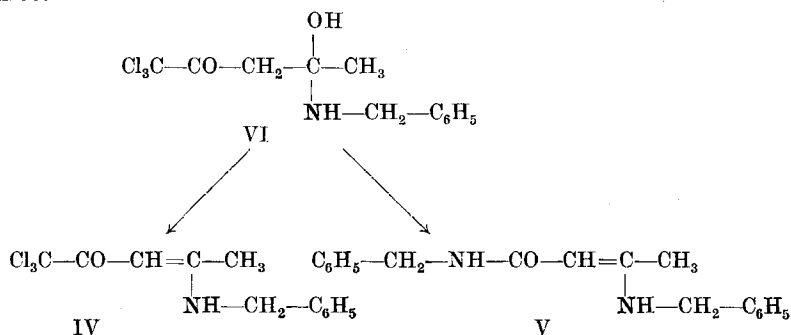
Es war nun von Interesse, ob die Trichlormethylgruppe in I aminolytisch und hydrazinolytisch abspaltbar ist.

¹⁾ Aus der Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, 1960.

²⁾ M. COENEN, J. FAUST, C. RINGEL u. R. MAYER, J. prakt. Chem., im Druck.

³⁾ F. ARNDT, L. LOEWE u. L. CAPUANO, Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul 8A, 122 (1943), ref. Chem. Zbl. 1945, 1468. J. BERANEK, J. SMRT u. F. ŠORM, Collect. czechoslov. chem. Comm. 19, 1231 (1954).

Beim Zusammengeben äquimolarer Mengen von I und Benzylamin und kurzem Erwärmen des Gemisches entstand eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}Cl_3NO$, die im Verlaufe der Untersuchung als IV identifiziert werden konnte.



Beim Umsatz von I mit der doppelten Menge Benzylamin wurde dagegen die Trichlormethylgruppe aminolytisch als Chloroform abgespalten und V isoliert, welches bereits R. MÖHLAU⁴⁾ aus Acetessigester und Benzylamin erhalten hatte.

Das bei der Umsetzung von I mit der äquimolaren Menge Benzylamin anfallende Produkt IV ergab mit einem weiteren Mol Benzylamin keine Aminolyse. Mithin konnte es nicht die Zwischenstufe bei der Bildung von V sein. Diese ist vielmehr das Additionsprodukt VI, das aus I und einer äquimolaren Menge Benzylamin in Benzol erhalten wird und auch bei der Reaktion der reinen Komponenten unter Kühlung entsteht.

Dieses Addukt VI reagiert nun mit einem weiteren Mol Benzylamin unter Chloroformabspaltung glatt zu V und geht beim Erwärmen unter Dehydratisierung in IV über. Da das vinyloge Säureamid IV gegen Benzylamin stabil ist, erfolgt eine aminolytische Abspaltung der Trichlormethylgruppe also nur dann, wenn sich noch kein vinyloges Säureamid ausgebildet hat (vgl. I. c.²⁾).

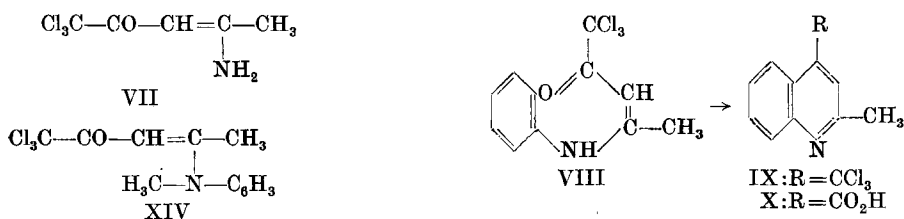
Ebenso wie Benzylamin greift auch Ammoniak das Trichloracetylaceton (I) an dem der Methylgruppe benachbarten Carbonyl an. Es bildet sich zunächst auch hier ein Addukt, das beim Schmelzen unter Ammoniakatmosphäre Wasser abspaltet und in VII übergeht. Auch dieses Enamin ist zu I hydrolysierbar, doch muß man unterschiedlich zu A hier erwärmen.

Während VII mit Eisen(III)-chlorid keine Farbreaktion zeigt, gibt das isomere A in Methanol eine blauviolette FeCl_3 -Reaktion. Die Färbung tritt nicht sofort auf, sondern erst nach einigen Sekunden mit zunehmender

⁴⁾ R. MÖHLAU, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 3376 (1894).

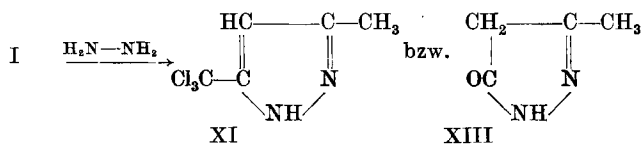
Intensität. Obwohl A nach den oben mitgeteilten Befunden rascher als VII zu dem β -Dicarbonyl I hydrolysiert wird, ist diese Farbreaktion nicht darauf zurückzuführen. Einmal tritt statt der für I zu erwartenden roten eine tief blauviolette Farbe auf, zum anderen ist die FeCl_3 -Reaktion auch in völlig wasserfreiem Medium positiv. Man muß daher in A nach der Zugabe von Eisen(III)-chlorid eine Enolisierung der Carbonylgruppe annehmen, die offenbar unter diesen Bedingungen in VII nicht möglich ist.

Schwach basische Amine wie Anilin greifen I ebenfalls an der Acetylseite an. Die Struktur des durch Wasserabspaltung entstandenen Anils VIII ergab sich aus der Cyclisierung zu 2-Methyl-4-trichlormethyl-chinolin (IX), die glatt in konz. Schwefelsäure erfolgte.



Die 4-ständige Trichlormethylgruppe in IX ist wesentlich schwerer hydrolysierbar als eine in 2-Stellung befindliche⁵⁾. Durch Erhitzen von IX mit wäßriger Silbernitratlösung im Einschlußrohr konnten wir aber das Silber-salz der 2-Methyl-chinolincarbonsäure-(4) erhalten, aus dem in bekannter Weise⁶⁾ mittels Schwefelwasserstoffs die Säure X in Freiheit gesetzt und identifiziert wurde.

Setzt man I in wäßriger Lösung mit Hydrazinhydrat um, so bildet sich unter Ringschluß 3-Methyl-5-trichlormethyl-pyrazol (XI), dessen Trichlormethylgruppe hydrolyseempfindlich ist. Schon beim Lösen von XI in heißem Wasser und anschließendem Eindampfen erhält man die bereits bekannte⁷⁾ 3-Methyl-pyrazolcarbonsäure-(5) (XII).



Bei der entsprechenden Reaktion von I mit Hydrazinhydrat in Dimethylformamid tritt dagegen Hydrazinolyse der Trichlormethylgruppe unter Chloroformabspaltung ein, und es entsteht 3-Methyl-pyrazolon-(5) (XIII)⁸⁾.

⁵⁾ B. R. BROWN, D. L. HAMMICK u. B. H. THEWLIS, J. chem. Soc. [London] **1951**, 1145.

⁶⁾ C. BEYER, J. prakt. Chem. [2] **33**, 412 (1886).

⁷⁾ K. v. AUWERS u. E. CAUER, J. prakt. Chem. [2] **126**, 146 (1930).

⁸⁾ L. WOLFF, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 2830 (1904).

Die Enaminstruktur der Produkte IV, VII und VIII ergab sich aus den UR-Spektren¹⁾. Außerdem ist die Bildung von XIV aus I und N-Methylanilin ein experimenteller Beweis für die Ausbildung der Enamingruppierung.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden unter dem Heiztischmikroskop bestimmt und sind korrigiert.

1,1,1-Trichloracetylaceton (I)

50 g 1,1,1-Trichlor-2-amino-penten-2-on(4) (A)²⁾ und 100 ml konz. Salzsäure werden kräftig gerührt, wobei sich unter Erwärmung NH_4Cl und öliges I abscheiden. Nach dem Erkalten versetzt man mit 80 ml Wasser, trennt die ölige Schicht ab, nimmt in 150 ml Äther auf und trocknet über Natriumsulfat. Nach Entfernung des Äthers auf dem Wasserbad wird destilliert. Ausb. 45 g (90% d. Th.). $\text{Sdp}_{0,4}$ 51–52°, Sdp_{16} 96–98°. Bei Normaldruck ist I nicht ohne Zersetzung destillierbar. Farbloses Öl, das sich bei längerem Stehen gelb färbt. Beim Erwärmen mit Laugen spaltet sich Chloroform ab.

n_D^{20} 1,5241, d_4^{20} 1,435.

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_2$ (203,5) ber.: C 29,48; H 2,46; Cl 52,27;
gef.: C 29,32; H 2,45; Cl 52,47.

Mit Cu^{2+} -Ionen bildet I einen Komplex: Eine Lösung von 4 g I in 25 ml Äthanol wird mit einer Lösung von 2 g Kupferazetat in 30 ml Wasser versetzt. Es erfolgt quantitative Abscheidung graugrüner Kristalle vom Zers.-P. 210–212° (Methanol).

$(\text{C}_5\text{H}_4\text{Cl}_3\text{O}_2)_2\text{Cu}$ (468,5) ber.: C 25,64; H 1,72;
gef.: C 25,74; H 2,11.

ω,ω,ω -Trichlorbenzoylaceton (II)

Wie vorstehend aus 1,1,1-Trichlor-2-amino-4-phenyl-4-oxobuten-(2)²⁾. Ausb. 90% d. Th. Farbloses Öl vom $\text{Sdp}_{0,09}$ 102°. n_D^{20} 1,6303.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2$ (265,5) ber.: C 45,23; H 2,65;
gef.: C 45,68; H 2,68.

4,4,4-Trichloracetessigsäuremethylester (III)³⁾

Wie oben aus 3-Amino-4,4,4-trichlorcrotonsäuremethylester²⁾. Da III leicht ein Hydrat bildet, ist hier eine rasche Abtrennung der wäßrigen Schicht erforderlich. Farbloses Öl vom $\text{Sdp}_{0,2}$ 59–60°. n_D^{20} 1,4755. Ausb. 85% d. Th.

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_3$ (219,5) ber.: C 27,36; H 2,29;
gef.: C 27,36; H 2,52.

Mit Kupferazetat entsteht wie mit I ein Komplex³⁾: Hellgrüne Kristalle vom Zers.-P. 158–160° (Benzol).

1,1,1-Trichlor-4-benzylamino-penten-3-on-(2) (IV)

a) 4 g 1,1,1-Trichloracetylaceton (I) und 2 g Benzylamin werden zusammengegeben und kurz aufgeköcht. Beim Erkalten erstarrt das braune Reaktionsgemisch. Weiße Blättchen vom Schmp. 93° (Äthanol/Wasser). Ausb. 3,5 g (63% d. Th.).

$C_{12}H_{12}Cl_3NO$ (292,6) ber.: C 49,26; H 4,13; N 4,79;
gef.: C 49,60; H 4,31; N 4,86.

b) Das unten beschriebene Addukt VI wird etwa 10 Min. auf 105° erhitzt und nach dem Abkühlen aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. In allen Eigenschaften mit dem nach a) erhaltenen Produkt übereinstimmend.

3-Benzylamino-crotonsäurebenzylamid (V)

a) 5 g 1,1,1-Trichloracetylaceton (I) werden langsam in 5 g Benzylamin eingetragen, wobei sich das Gemisch stark erwärmt und Chloroform und Wasser entweichen. Beim Abkühlen tritt Verfestigung ein. Farblose Kristalle vom Schmp. 106–107° (Äthanol). Ausb. 6,1 g (88% d. Th.).

$C_{15}H_{20}N_2O$ (280,4) ber.: C 77,10; H 7,19; N 9,99;
gef.: C 77,28; H 7,56; N 9,90.

b) Aus dem nachstehend beschriebenen Addukt VI und überschüssigem Benzylamin, die man 15 Minuten bei Zimmertemperatur stehen läßt. Beim Versetzen des Gemisches mit Wasser fällt V aus. Identifizierung durch Vergleich mit authent. Material⁴⁾ und durch Überführung von V in Acetessigsäurebenzylamid nach l. c.⁴⁾.

1,1,1-Trichlor-4-hydroxy-4-benzylamino-pentanon-(2) (VI)

5 g 1,1,1-Trichloracetylaceton (I) werden in 20 ml Benzol gelöst und unter Eiskühlung mit 2,5 g Benzylamin versetzt, wobei VI quantitativ ausfällt. Es läßt sich aus siedendem Benzol und Toluol ohne Zersetzung umkristallisieren, spaltet aber beim Erhitzen in Xylol Benzylaminhydrochlorid ab. Farblose Kristalle vom Schmp. 102–104° (Zersetzung).

$C_{12}H_{14}Cl_3NO_2$ (310,6) ber.: C 46,40; H 4,54; N 4,51;
gef.: C 46,40; H 4,69; N 4,56.

1,1,1-Trichlor-4-amino-penten-3-on-(2) (VII)

10 g des sich beim Einleiten von Ammoniak in eine benzolische Lösung von I quantitativ abscheidenden weißen, fein kristallinen Adduktes (Zers.-P. 40°) werden im Ammoniakgas-Strom unter Rühren 5 Minuten geschmolzen. Aus der erstarrten Schmelze erhält man VII in farblosen Blättchen vom Schmp. 129–130° (aus Methanol/Wasser). Ausb. 5 g (60% d. Th.).

$C_5H_6Cl_3NO$ (202,5) ber.: C 29,63; H 2,69; N 6,90;
gef.: C 29,73; H 3,30; N 6,93 Mol.-Gew. 202.

VII läßt sich durch Erwärmen mit halbkonz. Salzsäure glatt zu I verseifen.

1,1,1-Trichlor-4-(N-phenylamino)-penten-3-on-(2) (VIII)

Aus 4 g 1,1,1-Trichloracetylaceton (I) und 2 g Anilin bei Raumtemperatur. Die Ausbeute ist nach etwa 6 Stunden quantitativ. Farblose Nadeln vom Schmp. 93–94° (aus Äthanol oder Methanol/Wasser).

$C_{11}H_{10}Cl_3NO$ (278,6) ber.: N 5,03;
gef.: N 5,03.

2-Methyl-4-trichlormethyl-chinolin (IX)

10 g des Anils VIII werden in 60 g konz. Schwefelsäure gelöst und 2,5 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen gießt man in 300 ml Wasser, neutralisiert das Gemisch mit konz. Ammoniak und nimmt das sich abscheidende Öl in Äther auf. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erstarrt das zurückbleibende Öl beim Reiben. Weiße Blättchen vom Schmp. 68–69° (aus (Dimethylformamid/Wasser oder aus Isopropanol/Wasser in der Kälte). Ausbeute 6,7 g (72% d. Th.).

$C_{11}H_8Cl_3N$ (260,6) ber.: C 50,70; H 3,09; Cl 40,83; N 5,38;
gef.: C 50,83; H 3,28; Cl 41,16; N 5,34.

2-Methylchinolincarbonsäure-(4) (X)⁹⁾

3,4 g Silbernitrat, 1,3 g IX und 30 ml Wasser werden im Rohr 3 Stunden auf 130° erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des Silberchlorids und Neutralisieren der sauren Lösung mit Ammoniak fallen 0,7 g des Silbersalzes aus. In eine wäßrige Suspension dieses Salzes leitet man dann Schwefelwasserstoff ein und filtriert vom Ag_2S ab. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad bleibt die rohe Säure X zurück, die zur weiteren Reinigung im Vakuum sublimiert wird. Blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 241–242°. Ausbeute 0,45 g (47% d. Th.).

$C_{11}H_9NO_2$ (187,1) ber.: N 7,50;
gef.: N 7,46.

Pikrat: Schmp. 193–194° (Äthanol) (Literatur:⁹⁾ Schmp. 190–191°.

3-Methyl-5-trichlormethyl-pyrazol (XI)

8 g 1,1,1-Trichloracetylaceton (I) werden in eine Lösung von 4 ml Hydrazinhydrat in 150 ml Wasser unter starkem Rühren und unter Eiskühlung eingetragen. Nach dem Absaugen der farblosen Kristalle trocknet man möglichst rasch im Vakuum, da sich das feuchte Produkt an der Luft gelb färbt. Schmp. 142–143° (Hexan). Ausbeute 5 g (63% d. Th.).

$C_5H_5Cl_3N_2$ (199,5) ber.: C 30,11; H 2,53; Cl 53,32; N 14,05;
gef.: C 30,11; H 2,88; Cl 52,31; N 14,04.

3-Methylpyrazolcarbonsäure-(5) (XII)¹⁰⁾

2 g 3-Methyl-5-trichlormethyl-pyrazol (XI) werden in 20 ml siedendem Wasser gelöst. Man dampft dann auf dem Wasserbad im Vakuum zur Trockne ein und wäscht den Rückstand mit Wasser. Schmp. 241–242° (Wasser). Ausbeute quantitativ.

$C_5H_6N_2O_2$ (126,0) ber.: C 47,62; H 4,76; N 22,22;
gef.: C 48,02; H 4,95; N 22,24.

Die weitere Charakterisierung von XII erfolgte über das 1-Acetylderivat⁷⁾ vom Schmp. 172–173° und über das 4-Bromderivat⁷⁾ vom Schmp. 268–270° [$C_5H_5BrN_2O_2$ (204,9) ber. N 13,70 gef.: N 13,51], für das in der Literatur ein um 10° zu tiefer Schmp. angegeben ist¹¹⁾.

⁹⁾ W. PRITZINGER, J. prakt. Chem. [2], **56**, 288 (1897).

¹⁰⁾ C. AINSWORTH u. R. G. JONES, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3174 (1954).

¹¹⁾ C. MUSANTE, Gazz. chim. ital. **78**, 178 (1948), ref. Chem. Abstr. **1948**, 7762a.

3-Methylpyrazolon-(5) (XIII)^{a)}

5 g I werden unter Rühren langsam zu einer Lösung von 2,5 g Hydrazinhydrat in 20 ml Dimethylformamid gegeben. Nach dem Abkühlen engt man im Vakuum zur Trockne ein. Farblose Kristalle vom Schmp. 217—218° (Wasser). Ausbeute 2,2 g (92% d. Th.).

$C_4H_6N_2O$ (98,0) ber.: N 28,56;
gef.: N 28,86.

1,1,1-Trichlor-4-(N-methyl-N-phenylamino)-penten-3-on-(2) (XIV)

Analog VIII durch Reaktion von I mit N-Methylanilin. Die Umsetzung verläuft hier langsamer und das Gemisch wird, wenn man nicht animpft, erst nach mehrtägigem Stehen fest. Ausbeute quantitativ. Farblose Kristalle. Schmp. 97—98° (Äthanol/Wasser).

$C_{12}H_{12}Cl_3NO$ (292,6) ber.: C 49,26; H 4,13; N 4,79;
gef.: C 49,23; H 4,79; N 4,92.

Dresden, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Januar 1964.