

## Über die Thermolyse disubstituierter Malonylchloride

Von

H. Sterk, P. Tritthart und E. Ziegler

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Graz

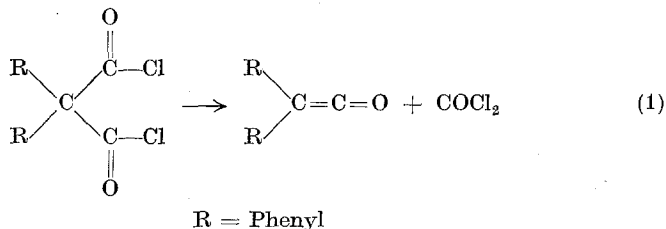
(Eingegangen am 27. Januar 1970)

IR-spektroskopische Untersuchungen an disubstituierten Malonsäurechloriden haben ergeben, daß die Thermolyse — im Gegensatz zu der von monosubstituierten Malonsäurechloriden — je nach Substituenten am mittelständigen C-Atom der Malonsäure zu unterschiedlichen Produkten führt.

### *Thermolysis of Disubstituted Malonyl Chlorides*

It has been shown by infrared spectroscopic data that disubstituted malonyl chlorides do not react uniformly. This is in contradiction to the mode of reaction of monosubstituted malonyl chlorides.

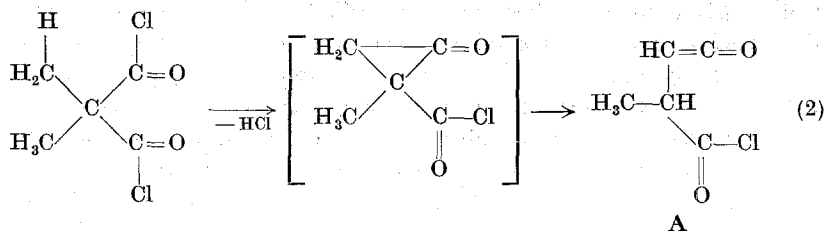
Wie Ziegler und Sterk<sup>1</sup> zeigen konnten, bilden monosubstit. Malonylchloride bei ihrer thermischen Zersetzung unter Abspaltung von HCl Ketencarbonsäurechloride aus, da am mittelständigen C-Atom noch jeweils ein ablösbares Proton zur Verfügung steht. Es war daher auch interessant, das Verhalten disubstit. Malonsäurechloride bei der thermischen Behandlung IR-spektroskopisch zu untersuchen. Die disubstit. Malonylchloride weisen dabei die Möglichkeit einer Phosgen-Eliminierung auf, welche zu entsprechenden Ketenen führen sollte. Tatsächlich kann beim Diphenylmalonylchlorid in Umkehr zur Synthese<sup>2</sup> die Ausbildung von Phosgen als gasförmiger Bestandteil beim Erhitzen der Probe (270°C) IR-spektroskopisch beobachtet werden [Formelschema (1)].



<sup>1</sup> E. Ziegler und H. Sterk, Mh. Chem. 98, 1104 (1967).

<sup>2</sup> H. Staudinger, O. Göhring und M. Schöller, Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 44 (1914).

Dimethyl-, Diäthyl- und Dibenzylmalonylchlorid wären zwar gleichfalls in der Lage, Ketene unter Phosgenabspaltung zu bilden, die IR-spektroskopischen Untersuchungen erbringen jedoch dafür keinerlei Hinweise. Als zweiter Reaktionsweg ist bei den aliphatisch disubstit. Malonsäurechloriden, wie Formelschema (2) zeigt, auch die Möglichkeit einer intramolekularen HCl-Abspaltung gegeben. Eine solche Reaktion scheint bei der Thermolyse von Dimethylmalonylchlorid in Gegenwart eines Protonenfängers (N-Äthyl-diisopropylamin) abzulaufen. Intermediär



könnte dabei ein Cyclopropanonring entstehen, welcher unter anschließender Protonenwanderung als Ketencarbonsäurechlorid A stabilisiert wird. Dieser Vorstellung entspricht die im IR-Spektrum des gasförmigen Thermolyseproduktes von Dimethylmalonylchlorid neben der Ketenbande (2115 K) beobachtete Säurechloridabsorption bei 1820 K.

Als Stütze für die Bandenzuordnung sind die bei der thermischen Zersetzung von Dimethyl- und Monomethylmelldrumsäure beobachtbaren leichtflüchtigen Spaltungsprodukte (Methyl- und Dimethylketen<sup>3</sup>) herangezogen worden, wobei bei spektroskopischen Untersuchungen der gasförmigen Zersetzungsprodukte tatsächlich Ketenbanden bei 2115 bzw. 2120 K auftreten. Sie entsprechen damit den oben beschriebenen Bandenlagen des (1-Chlorformyl-äthyl)-ketens (A) (Tab. 1) und erhärten den angeführten Strukturvorschlag.

Tabelle 1

Das bei der thermischen Zersetzung von Dimethylmalonylchlorid aufgenommene Spektrum weist folgende Banden auf:

|               |   |
|---------------|---|
| 3700 und 3600 | Ober- bzw. Kombinationsschwingung von CO <sub>2</sub> |
| 3050 bis 2700 | HCl   |
| 2310          | CO <sub>2</sub>                                       |
| 2160 und 2080 | CO  |
| 2115          | Keten   |
| 1820          | Säurechlorid  |

Die auf gleiche Weise in Gegenwart von N-Äthyl-diisopropylamin untersuchten Diäthyl-, Diphenyl- bzw. Dibenzylmalonylchloride zeigen

<sup>3</sup> E. Ott, Ann. Chem. **401**, 161 (1913).

im Gegensatz zum Dimethylmalonylchlorid keine Kettenbildung, die Spektren weisen lediglich auf andersartige Zersetzungsprodukte hin.

In diesem Zusammenhang sei auf eine Publikation von *Martin*, *Brannock* und *Meen*<sup>4</sup> verwiesen, in welcher über die Darstellung von Oxazinonen aus disubstit. Malonsäurechloriden und monosubstit. Säureamiden berichtet wird. Diese Autoren kommen auf Grund ihrer Beobachtung zum Schluß, daß die von *Ziegler* und *Meindl*<sup>5</sup> beschriebene Oxazinonsynthese aus monosubstit. Malonylchloriden und aromatischen Säureamiden nicht unbedingt über eine Ketencarbonsäurechlorid-Zwischenstufe zu formulieren wäre. Die in dieser Arbeit vorliegenden Untersuchungsergebnisse über die disubstit. Malonylchloride zeigen aber, daß sich disubstit. Malonsäurechloride hinsichtlich ihrer Reaktivität anders verhalten als monosubstit. und man deshalb nicht von den ersteren auf die letzteren rückschließen darf. Auf Grund der eingangs zitierten Publikation<sup>1</sup>, wonach monosubstit. Malonsäurechloride thermisch leicht unter HCl-Abspaltung in Ketencarbonsäurechloride übergehen, ist wohl der Schluß zulässig, daß die Cycloaddition von Derivaten der Malonsäure an aktivierte Zentren über Ketenzwischenstufen verläuft.

Dimethyl-<sup>6</sup>, Diäthyl-<sup>7</sup>, Diphenyl-<sup>2</sup> und Dibenzylmalonylchlorid<sup>8</sup> sowie Monomethyl-<sup>9</sup> und Dimethylmeldrumsäure<sup>10</sup> sind nach der in der Literatur beschriebenen Weise dargestellt worden. Die Ausbeute an Dimethylmalonylchlorid kann von 32% auf 60–75% der Theorie gesteigert werden, indem die Reaktionsdauer von 3–4 auf 24–36 Stdn. erhöht wird.

Die Messungen erfolgten auf einem Perkin-Elmer-421-Spektralphotometer in einer Gasküvette, welche durch ein Verbindungsstück mit dem Zersetzungskolben verbunden wurde.

<sup>4</sup> *J. C. Martin*, *K. C. Brannock* und *R. H. Meen*, *J. Org. Chem.* **31**, 2966 (1966).

<sup>5</sup> *E. Ziegler* und *H. Meindl*, *Mh. Chem.* **95**, 1318 (1964).

<sup>6</sup> *J. Smedley*, *J. Chem. Soc. [London]* **97**, 1492 (1910).

<sup>7</sup> *E. Fischer* und *A. Dilthey*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **35**, 854 (1902).

<sup>8</sup> *H. Leuchs* und *D. Radulescu*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **45**, 194 (1912).

<sup>9</sup> *E. Ott*, *Ann. Chem.* **401**, 159 (1913).

<sup>10</sup> *D. Davidson* und *S. A. Bernhard*, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 3426 (1948).