

Die Reaktion von Meldrumsäure mit chlorhaltigen aliphatischen Aldehyden

Ein Beitrag zum Thema „Starke organische Lewissäuren“
(Zur Kenntnis organischer Lewissäuren: 21. Mitt.)*

Von

P. Margaretha

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie,
Mülheim/Ruhr

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 19. November 1969)

Die Umsetzung von Chloral mit Meldrumsäure führt nicht zu dem erwarteten Äthylen **2**, sondern zu dessen Hydratationsprodukt **8**, wobei hier am Acylalring ein Keto—Enol-Gleichgewicht beobachtet werden kann. Hingegen erhält man aus Dichloroacetaldehyd und Meldrumsäure das gewünschte Olefin **2c**, welches eine wesentlich stärkere Lewissäure darstellt als die bisher bekannten Verbindungen dieses Typs. So reagiert **2c** schon mit neutralem Methanol als Base, während bis jetzt bei organischen Lewissäuren nur Neutralisationsreaktionen mit Methylat, Aminen und Phosphinen beobachtet werden konnten.

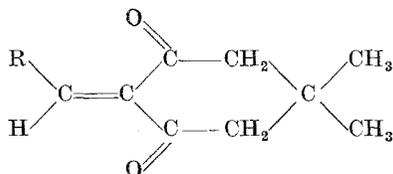
The Reaction of Meldrum's Acid with Chlorinated Aliphatic Aldehydes. (Organic Lewis Acids, XXI.)

Reaction of trichloroacetaldehyde with Meldrum's acid did not yield the expected olefin **2** but its hydration product **8**. A keto-enol equilibrium exists in the acylal ring. Dichloroacetaldehyde and Meldrum's acid, however, reacted to give the desired olefin **2c**, a much stronger Lewis acid than the hitherto known compounds of this type. **2c** reacted readily with neutral methanol as base, in contrast to all other known organic Lewis acids which underwent neutralization reactions only with methoxide, amines, and phosphines.

* 17. Mitt.: F. P. Schmook und O. E. Polansky, Mh. Chem. **100**, 1640 (1969); 18. Mitt.: H. Kisch und O. E. Polansky, Tetrahedron Letters Nr. 10, 805 (1969); 19. Mitt.: P. Margaretha, J. Leitich und O. E. Polansky, Tetrahedron Letters **1969**, 4429; 20. Mitt.: P. Margaretha und O. E. Polansky, Tetrahedron Letters **1969**, 4963.

- a) Änderung der Substituenten X, Y;
 b) Änderung des Restes R.

Bezüglich a) hat *P. Schuster*³ mit Hilfe von HMO-Rechnungen die *Lewis*säurestärke verschiedener Verbindungen **1** mit der π -Elektronen-energie-differenz zwischen den entsprechenden Verbindungen **1** und ihren Basen-Addukten (LB^{\ominus}) korreliert. Danach sollten Verbindungen vom Typ **3** wesentlich stärkere *Lewis*säuren als solche vom Typ **2** sein.



3

Während bis jetzt von Dimedon nur Produkte bekannt waren, welche durch Kondensation zweier Moleküle Dimedon mit einem Molekül Carbonylverbindung entstehen, ist vor kurzem *Margaretha* und *Polansky*⁴ die Darstellung von Benzylidendimedon (**3 a**, R = C₆H₅) gelungen, worüber an anderer Stelle berichtet wird.

In der vorliegenden Abhandlung sollen die Synthese und Eigenschaften von Verbindungen des Typs **2** beschrieben werden, wo R einen wesentlich stärker elektronenanziehenden Rest als p-NO₂-C₆H₄ darstellt, nämlich R = CCl₃ bzw. CHCl₂.

Bei der Kondensation von *Meldrumsäure* (**4**) mit Chloral nach der Methode von *Cope*⁵ tritt keine Wasserabscheidung auf und als Rückstand erhält man ölige Zersetzungsprodukte. Auch die von *Margaretha* und *Polansky*⁶ angegebene Methode zur Darstellung von Kondensationsprodukten des Typs **2**, wo R einen unverzweigten aliphatischen Rest darstellt, führt hier zu keinem Erfolg; wohl setzt sich Chloral mit dem Natriumsalz der *Meldrumsäure* (**4 a**) bei 0° C in kurzer Zeit quantitativ zu Verbindung **5** um; suspendiert man aber **5** in CH₂Cl₂ und säuert mit *n*-HCl an, so erhält man wieder ölige Zersetzungsprodukte.

Löst man die Verbindung **5** in mit HCl gesättigtem Methanol oder Äthanol, so erfolgt schon in der Kälte Umesterung zu Verbindungen des Typs **6** und **7**; die jeweiligen Mono- und Diester wurden mittels präparativer Gaschromatographie getrennt. Die Eigenschaften der Verbindungen **6** und **7** sind in Tab. I zusammengefaßt.

³ *P. Schuster* und *O. E. Polansky*, Mh. Chem. **99**, 1234 (1968).

⁴ *P. Margaretha* und *O. E. Polansky*, Mh. Chem. **101**, 824 (1970).

⁵ *A. C. Cope*, J. Amer. chem. Soc. **63**, 3455 (1941).

⁶ *P. Margaretha* und *O. E. Polansky*, Tetrahedron Letters **1969**, 4983.

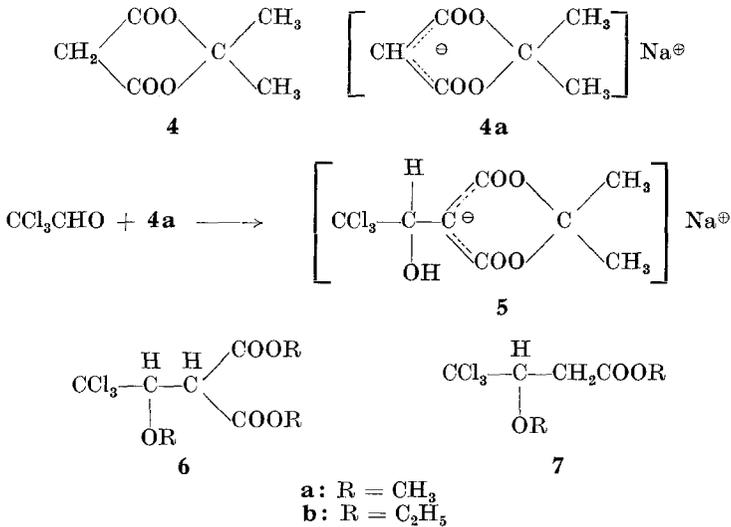


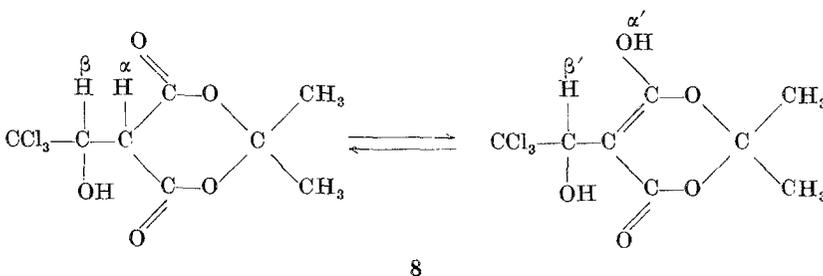
Tabelle 1.

	6a	6b	7a	7b
n_D^{25}	1,4692	1,4576	1,4693	1,4597
IR-Spektrum (cm ⁻¹)	1745 + 1760	1740 + 1760	1745	1738
$\nu\text{C}=\text{O}$ (Lsgm.)	(CHCl ₃)	(CCl ₄)	(CCl ₄)	(CCl ₄)
NMR-Spektrum (CDCl ₃) [ppm]				
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$	4,68 4,06 (J = 7 Hz)	4,80 4,04 (J = 7 Hz)		
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \end{array}$			4,33 3,01 + 2,77 J _{AB} = 16 Hz J _{AX} = 1,75 Hz J _{BX} = 10,24 Hz	4,44 3,06 + 2,88 J _{AB} = 16 Hz J _{AX} = 3,03 Hz J _{BX} = 8,96 Hz
Massenspektrum				
(M + 1) schwach:	293	335	235	263
M - CCl ₃ stark:	175	217	117	145

Suspendiert man hingegen **5** in absolutem Äther und leitet trockenes HCl-Gas ein, so erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels einen festen Rückstand **8** (Schmp. 80—81° C). Verbindung **8** zersetzt sich bei Zimmertemperatur (auch unter Stickstoffatmosphäre) bereits nach einigen Tagen, ist aber im Tiefkühlfach bei — 10° unbeschränkt haltbar.

Abb. 1 zeigt das NMR-Spektrum von **8** bei 0° C in CD₃CN, Abb. 2 ebenfalls das NMR-Spektrum von **8**, diesmal in (CD₃)₂SO bei Zimmertemperatur. Abb. 3 schließlich zeigt das Spektrum von **8** nach 29stdg. Stehen in CD₃CN.

Die Lösungsmittelabhängigkeit dieser Spektren spricht für ein Gleichgewicht zweier Formen; in (CD₃)₂SO ist nur die eine Form vorhanden, während in CD₃CN beide Formen anwesend sind. Weiter kann man feststellen, daß die Zersetzungsreaktion auch in Lösung stattfindet; der Acylalring wird unter Acetonabspaltung geöffnet; es bildet sich eine Carbonsäure, wobei allerdings das weitere Gerüst von **8** intakt bleibt. Schon aus diesen Daten lassen sich für **8** die folgenden Strukturen eines Keto—Enol-Gleichgewichtes zuordnen.

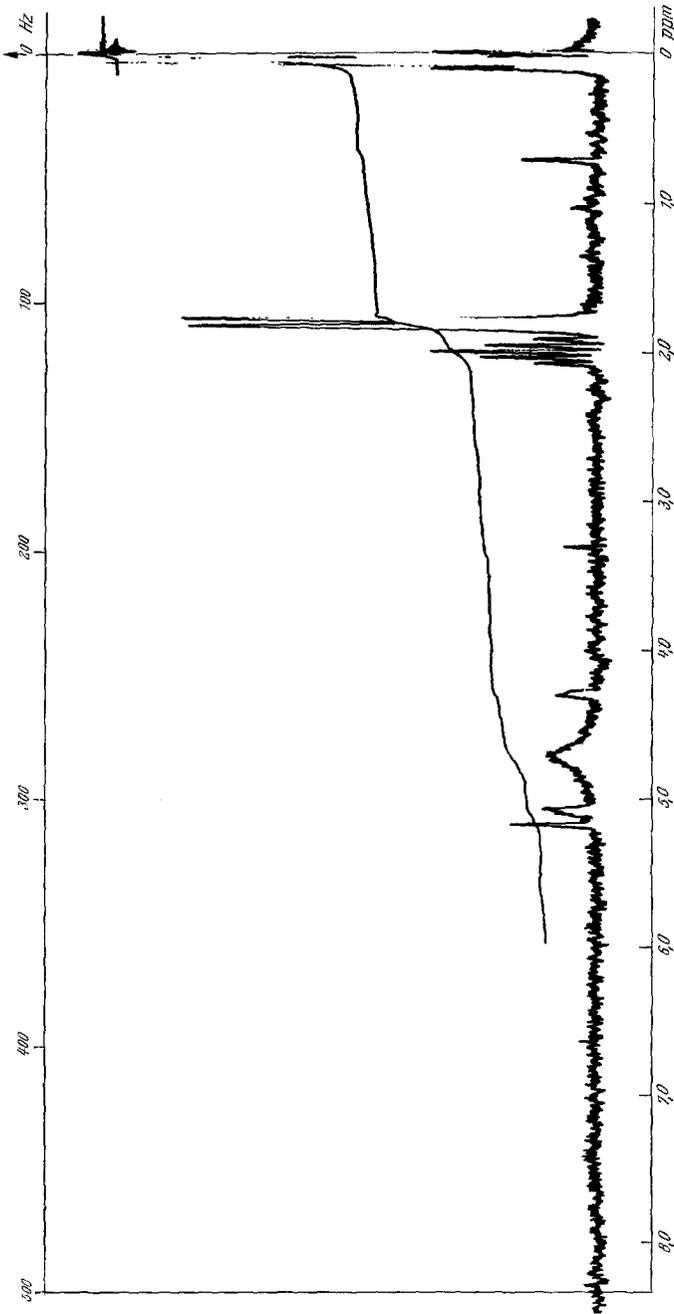


In Abb. 1 entsprechen die zwei Signale bei 1,77 und 1,81 ppm den Acylalprotonen der Keto- bzw. der Enolform; das Singlett-Signal bei 5,19 ppm entspricht dem Proton β' in der Enolform; die zwei Dublett-Signale bei 5,10 und 4,30 ppm sind den Protonen β und α der Ketoform zuzuordnen. Die sehr kleine Kopplungskonstante ($J = 1,7$ Hz) läßt auch einen Rückschluß auf die Konformation der Ketoform zu⁷: die beiden Wasserstoffe schließen miteinander einen Winkel von etwa 60° ein.

In (CD₃)₂SO liegt **8** gänzlich in der Enolform vor; die Signale bei 4,82 und 3,66 ppm sind dem sich bildenden Zersetzungsprodukt, das Signal bei 2,10 ppm dem durch Ringöffnung entstehenden Aceton zuzuordnen. In Abb. 3 schließlich liegen nur noch Zersetzungsprodukt und Aceton vor.

Im Temperaturbereich zwischen -30° und 0° C wurden die NMR-Spektren in CD₃CN weiter untersucht und gefunden, daß das Gleichgewicht sich mit steigender Temperatur zur Seite der Ketoform verschiebt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante konnten für das Keto—Enol-Gleichgewicht die thermodynamischen Größen $\Delta H = 2,8$ kcal/Mol und $\Delta S = 11,5$ e. u. berechnet werden.

⁷ L. Jackmann und S. Sternhell, „Applic. of NMR spectroscopy in org. chemistry“, 2nd Edition, p. 282, Pergamon Press 1969.

Abb. 1. Kernresonanzspektrum von **8** in CD₃CN bei 0° C

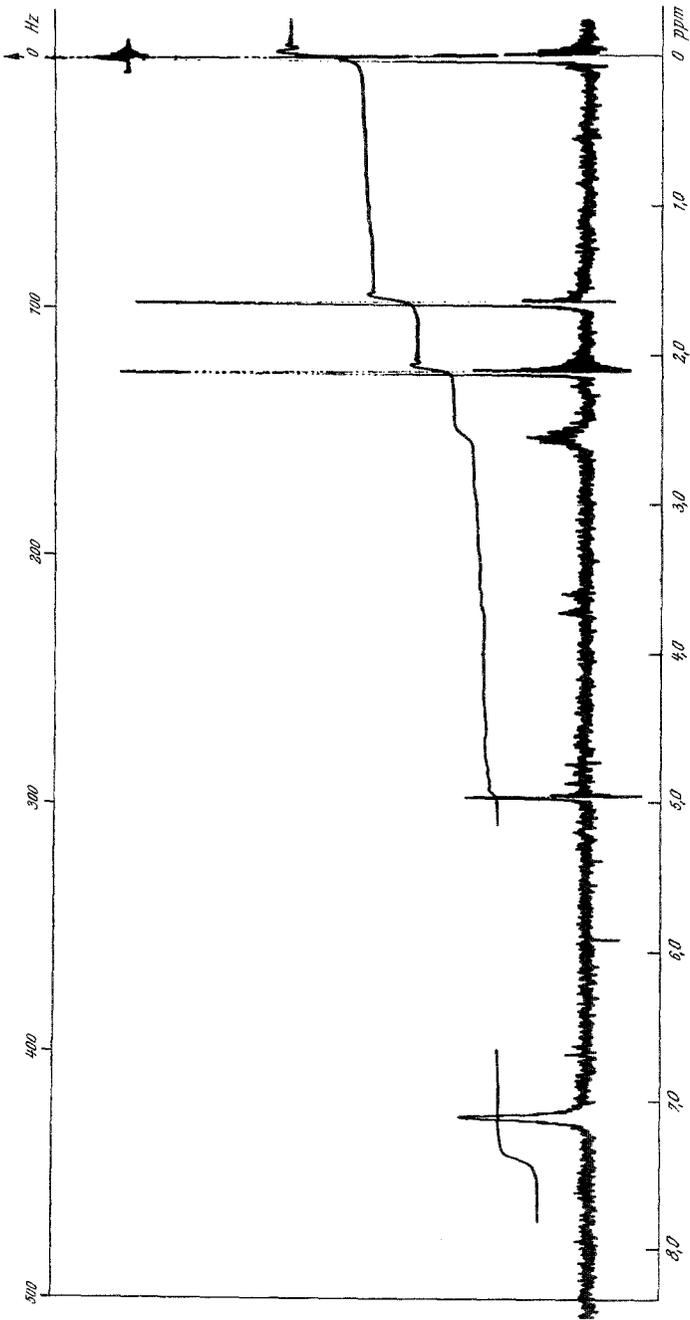


Abb. 2. Kernresonanzspektrum von **8** in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ bei Zimmertemperatur

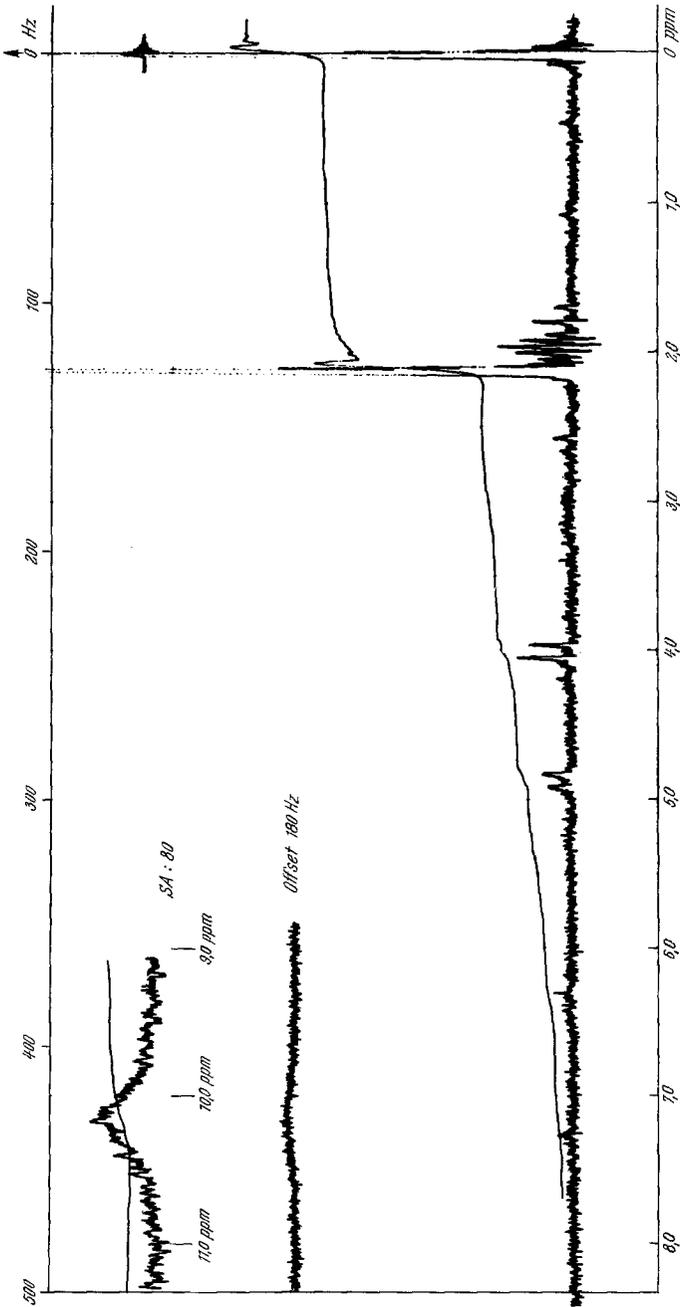


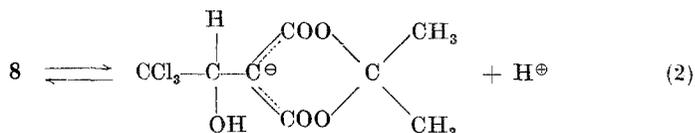
Abb. 3. Kernresonanzspektrum von **9** (entstanden aus **8**) nach 29 Stdn. in CD_3CN

Einen weiteren Beweis für das Vorliegen eines Keto—Enol-Gleichgewichtes liefern die IR-Spektren von **8**. In KBr treten nur 2 Banden im Bereich 1800—1600 cm^{-1} auf, und zwar bei 1692 und 1612 cm^{-1} ; hier liegt also **8** gänzlich in Enolform vor. In Acetonitril hingegen treten in diesem Bereich 4 Banden auf, und zwar bei 1775, 1743, 1720 und 1618 cm^{-1} . Die ersten 2 Banden sind der asymmetrischen bzw. symmetrischen C=O-Valenzschwingung der Ketoform zuzuordnen, die dritten und vierten entsprechen der C=O- bzw. C=C-Valenzschwingung in der Enolform.

Auch mit der IR-Spektroskopie kann man die Zersetzungsreaktion von **8** in Lösung beobachten. In Acetonitril verschwindet die C=C-Bande vollständig und an Stelle der ursprünglichen C=O-Banden treten neue bei 1752, 1748 und 1712 cm^{-1} (Aceton) auf.

Als weiteren Strukturbeweis von **8** bietet sich das Massenspektrum an; ähnlich wie bei den Verbindungen **6** und **7** tritt auch hier nur ein ganz schwacher Peak bei $M + 1 = 291$ auf, dafür aber stark der Peak mit $M = 173$, der dem halogenfreien Bruchstück $M\text{—CCl}_3$ entspricht.

Auch bei den UV-Spektren von **8** ist eine große Lösungsmittelabhängigkeit zu beobachten, wie Tab. 2 zeigt. Da die Lage der Absorptionsbande in *MeOH* mit jener von **5** in demselben Lösungsmittel identisch ist, kann man annehmen, daß **8** hier nach (2) dissoziiert:



Diese Annahme findet ihre Bestätigung in der potentiometrischen Titration von **8** in *MeOH*, welches sich wie eine starke *Brönstedsäure* titrieren läßt. Der gefundene $\text{p}_{K_S} = 4,6$ liegt in der gleichen Größenordnung wie der von Trichloressigsäure (p_{K_S} in *MeOH* = 4,9).

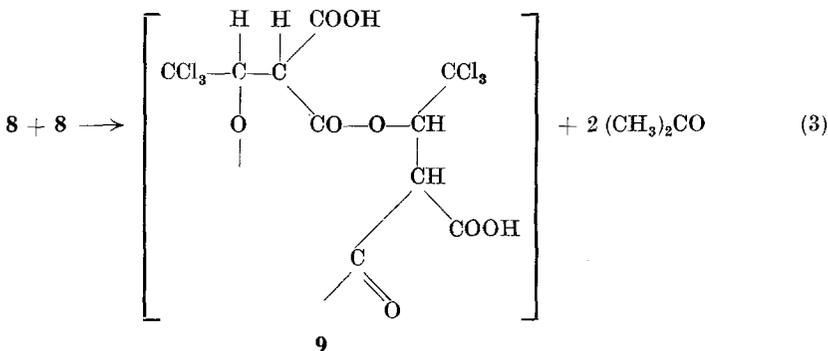
Tabelle 2
(UV-Spektren von **8**)

Lösungsmittel	λ_{max} (nm)	ϵ
CH_2Cl_2	249	1100
CH_3CN	254	5200
CH_3OH	257	11000

Besonders eignet sich die UV-Spektroskopie ausgezeichnet zur quantitativen Verfolgung der Zersetzungsreaktion von **8** in Lösung (Acetonitril). Die Abnahme der Absorptionsbande bei $\lambda = 254$ nm

gehört einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung bezüglich **8**. Für $T = 25^\circ \text{C}$ erhält man $k = 12,04 \text{ min}^{-1} \cdot (\text{mol/l})^{-1}$ und für $T = 40^\circ \text{C}$ ist $k = 50,14 \text{ min}^{-1} \cdot (\text{mol/l})^{-1}$.

Aus diesen Daten kann man für die Zersetzungsreaktion von **8** das folgende Reaktionsschema (3) annehmen:



Das so gebildete hypothetische Dimere **9** reagiert natürlich mit weiteren Molekülen **8** unter Bildung von oligomeren Produkten (Äquivalentgewicht berechnet: $250 - 58 = 232$, gefunden durch Titration in *MeOH*: 244). Es handelt sich also hier um die gleiche Umsetzungsreaktion wie bei der Bildung von **6** und **7**, nur daß hier die Ausgangsverbindung **8** als bifunktionelle Verbindung mit sich selbst reagieren kann.

Da das Vorhandensein eines Keto—Enol-Gleichgewichtes auf Grund der spektroskopischen Daten als gesichert angesehen werden konnte, lag es nahe, ein Derivat der Enolform von **8** herzustellen; hierzu sollte sich die Umsetzung mit Diazomethan zum O-Methyläther am ehesten eignen.

Über den O-Methyläther von **4** ist in der Literatur nur sehr wenig bekannt: *Bihlmayer* et al.⁸ postulierten die Bildung des *Meldrumsäure*-enoläthers bei der Umsetzung von **4** mit Diazomethan in alkoholischem Lösungsmittel; *Zav'yalov*⁹ beschreibt sogar dessen Darstellung aus **4** und trockenem Diazomethan in absol. Äther, wobei aber die Strukturbeispiele (IR-Spektrum, keine Lösungsmittelangabe, $1743 + 1802 \text{ cm}^{-1}$ für die C=O-Bande) nicht sehr überzeugend erscheinen.

Im Falle der Reaktion von **8** mit Diazomethan läuft diese so ab, wie man es nach dem von *Bihlmayer* et al.⁸ angegebenen Mechanismus (4) erwarten würde:

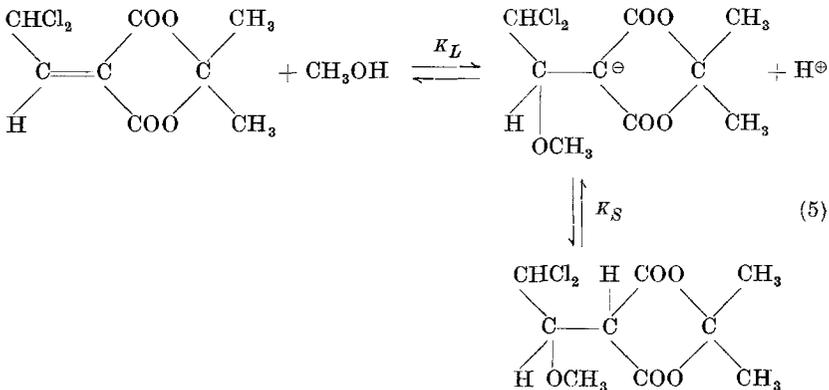
⁸ *G. A. Bihlmayer, P. Schuster und O. E. Polansky, Mh. Chem. 97, 146 (1966).*

⁹ *S. J. Zav'yalov, Acad. Sciences USSR, Div. of Chemical Sciences 1961, 2185.*

Tabelle 3. Spektroskopische Eigenschaften von **2c**

NMR (CDCl ₃), (ppm)	1,79	(s) (6)	7,74	(d) (1)	7,49	(d) (1)
IR (KBr), cm ⁻¹	1772 + 1735		C=O,		1655 C=C	
UV (CH ₃ CN)	$\lambda_{\max} = 221 \text{ nm}, \quad \epsilon = 11400$					
MS	223 (M-15)					

7,74 und 7,49 ppm liegen, schon bei 6,53 bzw. 4,47 ppm auf. Die Lage des Absorptionsmaximums im UV-Spektrum ist identisch mit jener in 0,05*n*-CH₃ONa (257 nm); die beiden Banden unterscheiden sich nur in ihren Intensitäten. Diese Tatsachen beweisen das Vorliegen der folgenden zwei Gleichgewichte (5):



Aus dem Vergleich der Intensitäten der Banden bei 257 nm in Methanol bzw. 0,05*m*-CH₃ONa sowie mittels potentiometrischer Titration in CH₃OH konnte die Konstante $K_S = 2,5 \cdot 10^{-5}$ ermittelt werden; sie liegt erwartungsgemäß in der gleichen Größenordnung wie bei Verbindung **8**.

Da die Bestimmung des p_{K_L} -Wertes von **2c** mittels potentiometrischer Titration in Methanol nicht möglich war, da das erste Gleichgewicht in (5) praktisch gänzlich auf der Seite des *Lewis*säure—Basen-Adduktes liegt, wurde dieser durch UV-spektroskopische Untersuchungen in Acetonitril—Methanol-Gemischen durch Vergleich der Intensitäten der Bande bei $\lambda = 221 \text{ nm}$ zu $p_{K_L}(\text{MeOH}) = 0,68$ bestimmt. Zu beachten ist hier, daß die Gleichgewichtskonstante K_L der Reaktion zwischen *Lewis*säure *L* und Base Methanol zugeordnet ist; sie entspricht damit in ihrer Größenordnung der Konstante K'_L [siehe Gl. (1)], die der Reaktion zwischen *Lewis*säure *L* und Base CH₃O⁻ (bzw. OH⁻) zugeordnet war.

Experimenteller Teil

Darstellung von 5

Eine Lösung von 8,3 g **4 a** in 100 ml absol. MeOH wird unter Eiskühlung und Rühren zu 10 ml wasserfr. Chloral langsam zugetropft, anschließend werden noch 5 ml Chloral dazugegeben. Nach 15 Min. wird das Lösungsmittel im Vak. entfernt und der ölige Rückstand in CCl₄ aufgenommen, wobei er sich verfestigt. Das Produkt wird filtriert und in der Trockenpistole 30 Min. bei 40° C getrocknet; Ausb. 12,4 g (80% d. Th.), Schmp. > 350° C.

NMR: (CD₃OD), [ppm] 1,69 (6), 5,14 (1).

UV: (H₂O), λ_{max} = 259 nm, ε = 18 000.

IR: (KBr), ν_{C=O} = 1587 cm⁻¹.

Darstellung von 6 und 7

Es wurden jeweils 8 g **5** in einem Überschuß von HCl-gesätt. MeOH bzw. EtOH in der Kälte gelöst; der nach Entfernung des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde im Ölvak. destilliert. Das Gemisch aus Mono- und Diester wurde gaschromatographisch mittels einer Glassäule vom Typ SE-52 (Länge 3 m) bei 190° C und einer Strömungsgeschwindigkeit von 38 ml/Min. (He) aufgetrennt.

Darstellung von 8

3,1 g **5** wurden in 50 ml absol. Äther bei 0° C suspendiert; unter Rühren wird 1 Stde. trockenes HCl-Gas eingeleitet. Nach Abfiltrieren vom NaCl wird das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird kurz bei 25° C im Vak. getrocknet und dann unter N₂ im Tiefkühlfach bei -10° C aufgehoben. Ausb. 2,3 g (79% d. Th.), Schmp. 80—81° C.

C₈H₉O₅Cl₃. Ber. C 32,41, H 3,10, Cl 36,20, MG 290.

Gef. C 31,90, H 3,35, Cl 36,00, MG 285.

Darstellung von 2 c

Eine Lösung von 3,3 g **4 a** in 50 ml absol. MeOH wird unter Eiskühlung und Rühren zu 5 ml Dichloracetaldehyd zugetropft, dann werden noch 5 ml Dichloracetaldehyd zugegeben. Nach 15 Min. wird das Lösungsmittel im Vak. entfernt und der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgeschlämmt. Nun wird mit n-HCl angesäuert, die organische Phase abgetrennt, getrocknet und das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert. Der feste Rückstand wird in CCl₄ aufgenommen, filtriert und bei Zimmertemp. getrocknet. Ausb. 2,1 g (45% d. Th.), Schmp. 128—131° C.

C₈H₈O₄Cl₂. Ber. C 40,32, H 3,36, Cl 29,70, MG 238.

Gef. C 40,15, H 3,78, Cl 29,48, MG 243.

Der Autor dankt Herrn Professor Dr. O. E. Polansky, Vorstand des Instituts für Theoretische Chemie der Universität Wien, für die wertvollen Diskussionen zu diesem Thema und für die freundliche Durchsicht des Manuskripts.