

DIE ADDITION VON "DICHLORCARBEN"¹⁾ AN ACETYLENE

Eckehard V. Dehmlow

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
Berlin

(Received 17 May 1965)

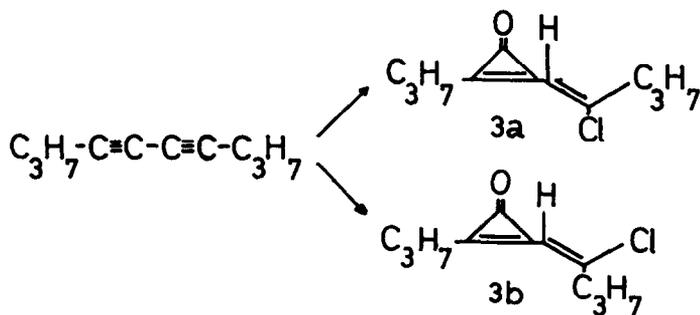
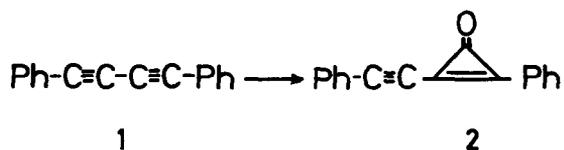
Seeben erschienene Arbeiten über Cyclopropenone²⁻⁶⁾ veranlassen den Verfasser, einige Ergebnisse seiner noch im Gang befindlichen Untersuchungen über die Addition von Dichlorcarben an verschieden substituierte Acetylene bekanntzugeben.

Tabelle I zeigt eine Übersicht der bearbeiteten Systeme. So erhält man z.B. aus Diphenylbutadiin (1) und einem zehnfachen Überschuß an Kalium-tert-butylat durch Zutropfen von Chloroform in Petroläther oder Benzol unter Stickstoff nach Hydrolyse mit Wasser neben 75 - 80 % unumgesetzten 1 und kleinen Mengen anderer Produkte 2-Phenyl-3-phenyläthynyl-cyclopropenon (2) in Form langer Nadeln. (F. 92° [Zers.] C 88,98 , H 4,46 , 4.27 ; ber. für C₁₇H₁₀O: C 88,67 , H 4,38 %). Die Verbindung hat charakteristische IR-Banden bei 2210, 2175, 1855, 1640 cm⁻¹ und UV-Absorptionen in Äther bei 339 (ε 18250), 318 mμ (ε 27500), 243 (ε 18550) und 216 (ε 23700). Die Ausbeute liegt bei 15 %, unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen 1 sogar bei ca. 70 %. 2 ist recht oxydationsempfindlich. Es verliert beim

Erwärmen über den Schmelzpunkt Kohlenmonoxyd. Beim Versuch der Sublimation bei ca. $120^{\circ}/0,1$ mm wurde 1 in sehr guter Ausbeute zurückerhalten; daneben traten geringe Mengen an Harzen auf. Über die Reaktionen dieses interessanten Systems wird an anderer Stelle berichtet werden.

Bei der Übertragung dieser Versuche auf Decadiin-(4.6) als Beispiel eines aliphatischen Diins konnte bisher kein 2 entsprechendes Produkt gefaßt werden. Statt dessen liefert die Chromatographie des Reaktionsgemisches zwei isomere chlorhaltige Cyclopropenone 3a und 3b im Verhältnis 5 : 2, die durch HCl-Anlagerung an die Dreifachbindung entstanden sind. (3a: $Kp_{0,1} 100-120^{\circ}$ (Badtemp.), C 66,93 , 66,98 , H 7,57 , 7,60 , Cl 16,78 %; 3b: $Kp_{0,1}$ ca. 120° (Badtemp.), C 65,80 , H 7,57 , Cl 17,41; ber. für $C_{11}H_{15}ClO$: C 66,49 , H 7,61 , Cl 17,84). Die UV-Maxima sind sehr ähnlich (3a: 257 [ϵ 34200], 3b: 258.5 m μ [ϵ 31000] in Äther), während die IR-Spektren starke Cyclopropenonbanden bei 1860 und 1645 cm^{-1} sowie charakteristische weitere Banden bei 3040, 1600, 1140, 995, 985 und 895 (3a) bzw. 3040, 1605, 1140, 850 (3b) zeigen. In den NMR-Spektren sind olefinische Singlette bei 3,68 τ (3a) bzw. 3,76 τ (3b) enthalten, die je einem Proton entsprechen. Diese Daten gestatten die Zuordnung: 3a ist 2-nPropyl-3[2'-chlor-trans-penten-(1')-yl]cyclopropenon, 3b ist die entsprechende cis-Verbindung.

Aromatische und aliphatische Tri- und Tetraene werden von den verwendeten Dichlorcarbenreagens nicht angegriffen. Wie erwartet, reagieren die mit elektronenanziehenden Gruppen substituierten Alkine nicht. Im Gegensatz zu Literaturangaben ⁷⁾ konnten wir jedoch bei aliphatischen und aromatischen Vinylacetylenen, die kein freies Acetylen-H haben, Cyclopropenonbildung beobachten. Z.B. wird aus trans-Diphenylbutenin (4) unter identischen Reaktionsbedingungen wie bei 1 2-Phenyl-3-trans-β-styryl-cyclopropenon in ca. 15 %iger Ausbeute erhalten. Mehrere weitere Reaktionsprodukte entstehen in weit geringerem Maße; über 60 % des eingesetzten 4 wird zurückgewonnen.



Ferner entstehen auch aus substituierten Alkoxyacetylenen Verbindungen mit Cyclopropenongruppierung. Breslow⁴⁾ konnte aus Phenyläthoxyacetylen mit einer anderen CCl_2 -Quelle kein Cyclopropenon gewinnen. Ebenfalls im Gegensatz zu veröffentlichten Angaben⁸⁾ enthalten die aus Arylacetylenen mit Dichlorcarben erhaltenen rotbraunen Öle die IR-Banden bei 1855 und 1640 cm^{-1} . Bisher scheiterten alle Versuche, die offenbar sehr empfindlichen, einseitig unsubstituierten Cyclopropenone in Substanz zu isolieren. Versuche, ihre Entstehung durch Substitutionsreaktionen zu belegen, sind im Gange.

Berchtold und Mitarbeiter berichten⁵⁾, daß die Umsetzung von Diphenylcyclopropenon (5) mit 1-Diäthylaminobutadien zu 2.7-Diphenyltropon (6) führt. Sie lassen offen, ob die Reaktion dem Mechanismus einer Diensynthese folgt, oder ob sie durch eine Art Michaeladdition eingeleitet wird. Wir haben die analoge Umsetzung von 5 mit 1-Methoxybutadien versucht und keine Bildung von 6 beobachten können. Das macht auch bei Berchtolds Reaktion eine Michaeladdition als Anfangsschritt wahrscheinlich.

T A B E L L E I

Umsetzungen mit $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3/\text{HCCl}_3$

+(-) Cyclopropenonsystem im IR (nicht) nachweisbar

$\text{C}_3\text{H}_7-(\text{C}\equiv\text{C})_2-\text{C}_3\text{H}_7$	+	$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{CH}$	+
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-(\text{C}\equiv\text{C})_3-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	-	$p\text{-CH}_3\text{O}-\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{CH}$	+
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-(\text{C}\equiv\text{C})_4-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	-	$p\text{-NO}_2-\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{CH}$	-
$\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}\equiv\text{CH}$	-	$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOR}$	-
$\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}\equiv\text{CBr}$	-	$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OR})_3$	-
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}\equiv\text{CH}$	-	$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{OR}$	+
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{J}$	-	$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$	+
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOR}$	-	$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Br}$	-
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	+		
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	+		
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{COOR}$	-		
$\text{ROOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOR}$	-		
$\text{CH}_3\text{OCO}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OCOCH}_3$	-		
$\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCOCH}_3$	+		

Der Verfasser dankt Herrn Professor Dr. F. Bohlmann für stetige materielle und ideelle Förderung.

Literatur

- 1) Der Begriff "Dichlorcarben" wird hier der Einfachheit halber verwendet. Es bedarf der Prüfung, ob CCl_2 bei den betrachteten Reaktionen wirklich das angreifende Agens ist. Vgl. hierzu W. Kirmse, Angew. Chem. 77, 1 [1965]; G. Köbrich, K. Flory, H.R. Merkle, diese Zeitschrift, 1965, No. 15, 973.
- 2) A.W. Krebs, Angew. Chem. 77, 10 [1965]
- 3) R. Breslow, T. Eicher, A. Krebs, R.A. Peterson, J. Posner, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1320 [1965]
- 4) R. Breslow, L.J. Altman, A. Krebs, E. Mohacsi, I. Murata, R.A. Peterson, J. Posner, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1326 [1965]
- 5) J. Ciabotton, G.A. Berchtold, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1404 [1965]
- 6) T. Eicher, G. Frenzel, Z. Naturf. 20 b, 274 [1965]
- 7) L.Vo-Quang, P. Cadiot, C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 252, 3827 [1961]; I.A. Dyakonov, L.P. Danilkina, Zhur. Obshch. Khim. 32, 1008 [1962]
- 8) A. Ledwith, R.M. Bell, Chem. and Ind. (London) 1959, 459