

## BILDUNG VON DICHLORCARBEN AUS CHLORAL

F. Nerdel, H. Dahl und P. Weyerstahl

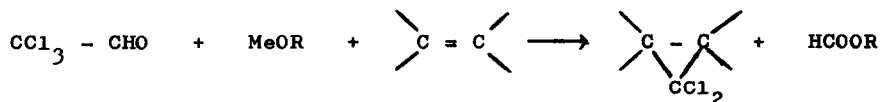
Technische Universität Berlin

Lehrstuhl für Theoretische Organische Chemie

(Received in Germany 16 November 1968; received in UK for publication 26 January 1969)

Die alkalische Hydrolyse von Chloral zu Chloroform und Formiat ist eine wohlbe-  
kannte Reaktion. Bei der Reaktion von Chloral mit Natriumäthylat in Äthanol er-  
hielt schon Kekulé (1) Chloroform und Ameisensäureäthylester.

Wir fanden nun, daß aus Chloral und molaren Mengen eines Alkalialkoholats in  
Abwesenheit von Alkohol "Dichlorcarben" (2) gebildet wird, das in Gegenwart von  
Olefinen 1.1-Dichlorcyclopropane ergab. Bei Verwendung von Kalium-tert.-butylat  
lief die Reaktion bei etwa 0° ab, bei Natriummethylat mußte auf 50° erwärmt wer-  
den. Die Ausbeuten sind im Gegensatz zur Reaktion von Chloroform mit Alkoholaten  
(3) beim Chloral nur geringfügig vom verwendeten Alkoholat abhängig. Als Neben-  
produkt trat in allen Fällen Ameisensäureester und CO auf.



Die Bildung des  $\text{CCl}_2$  erfolgt aus dem durch die Spaltung des Chlorals erhaltenen  
 $\text{CCl}_3^\ominus$ . Ob die Spaltung der C-C-Bindung des Chlorals synchron mit dem Angriff des  
 $\text{RO}^\ominus$  oder durch einen nachträglichen Zerfall des bei der Addition an die Carbo-  
nylgruppe entstehenden Halbacetal-Anions erfolgt, ist noch nicht sichergestellt.

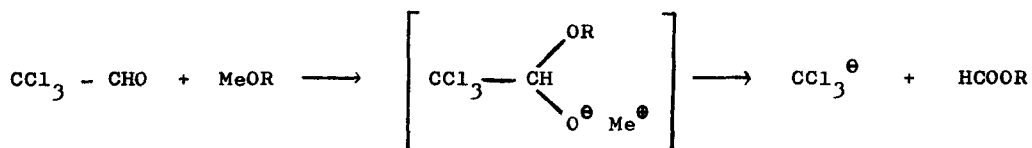
Tabelle Reaktion von Chloral mit Alkalialkoholaten und Olefinen

Alkali-alkoholat	Olefin	1,1-Dichlorcyclopropan			HCOOR		CO Ausb.
		Verbindung	Ausb.	Sdp.	R	Ausb.	
KOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Cyclohexen	7,7-Dichlor-norcaran	57 %	73.5-76°/ 13 Torr (4)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (5)	a)	26 % b)
NaOCH <sub>3</sub>	"	"	49 %	"	CH <sub>3</sub>	72 %	a)
KOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Styrol	2,2-Dichlor-1-phenyl-cyclopropan	56 %	105-106°/ 12 Torr (6)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	a)	24 %
NaOCH <sub>3</sub>	"	"	51 %	"	CH <sub>3</sub>	51 %	a)
KOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Vinyl-äthyläther	2,2-Dichlor-1-äthoxy-cyclopropan	44 %	73°/ 85 Torr (7)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	76 %	a)

a) Ausbeute nicht exakt bestimmt

b) Nachgewiesen durch Absorption in Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>

Wegen der unterschiedlichen Reaktionstemperaturen bei Verwendung verschiedener Alkoholate und Anzeichen für die Existenz eines salzartigen Zwischenprodukts bevorzugen wir den zweiten Reaktionsweg.



ω,ω,ω-Trichloracetophenon (8, 9) reagierte völlig gleichartig und ergab mit Kalium-tert.-butylat und Cyclohexen bei -10 bis 0° 60 % 7,7-Dichlornorcaran und 87 % Benzoesäure-tert.-butylester.

## LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- (1) A.Kekulé, Liebigs Ann.Chem. 119, 187 (1861).
- (2) Der Ausdruck "Dichlorcarben" wird der Einfachheit halber benutzt.
- (3) W.v.E.Doering und A.K.Hoffmann, J.Amer.chem.Soc. 76, 6162 (1954).
- (4) Identisch mit einem nach l.c.<sup>3)</sup> hergestellten Präparat.
- (5) Identisch mit einem nach W.Taylor, J.chem.Soc.[London] 1937, 1853 hergestellten Präparat.
- (6) IR-Daten identisch mit denen von W.J.Dale und P.E.Swartzentruber, J.org.Chemistry 24, 955 (1959). NMR-Daten identisch mit Angaben in F.A.Bovey, NMR-Data Tables for Organic Compounds, Vol. 1, S. 243.
- (7) IR-Daten identisch mit denen von H.Weitkamp, U.Hasserodt und F.Korte, Chem.Ber. 95, 2280 (1962).
- (8) Zur Reaktion von Trichloracetophenon und Natrium-methylat vgl. A.Winston, R.E.Thomas und D.E.Battin, J.org.Chemistry, 33, 1013 (1968).
- (9) M.K.Saxena und M.M.Bokadia, Chem.and Ind. 1966, 666, haben aus  $\omega,\omega$ -Dichloracetophenon 7-Chlornorcaran erhalten. Ausbeute ist nicht angegeben.