

α -CHLOREPOXYDE, α -CHLORALDEHYDE UND α -HYDROXYALDEHYDE
AUS CARBONYLVERBINDUNGEN UND DICHLORMETHYLLITHIUM +)

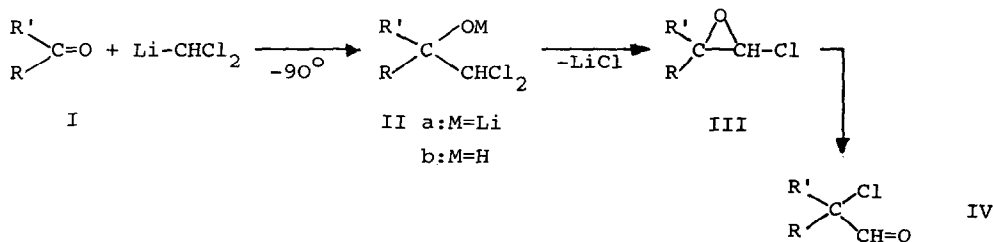
Gert Köbrich und Wolfgang Werner

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received in Germany 25 March 1969; received in UK for publication 28 April 1969)

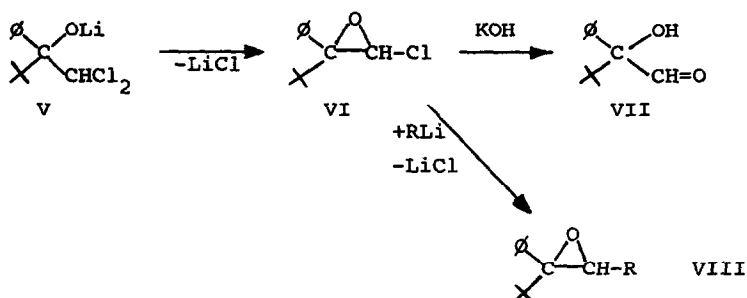
Die Addition von Dichlormethylithium an Carbonylverbindungen I bei -75 bis -110° ergibt die Carbinolate IIa und durch Hydrolyse die zugehörigen Dichlormethylcarbinole IIb²⁻⁴. Deren Dehydrochlorierung liefert die empfindlichen α -Chlorepoxyde III, aus denen α -Chlor- und α -Hydroxyaldehyde bereitet werden können⁵⁻⁸.

Wir fanden, daß sich α -Chloraldehyde IV im "Eintopfverfahren" gewinnen lassen, wenn man die bei tiefer Temperatur in THF oder TRAPP-Mischung erzeugten²⁻⁴ Carbinolate IIa vor der Hydrolyse zunächst im gleichen Solvens 1-2 Std. unter Rückfluß kocht (dabei werden 95-100 Mol-% LiCl freigesetzt). So entsteht aus Acetophenon α -Chlor- α -phenylpropionaldehyd (IV, R= \emptyset , R'=CH₃) [Ausb. 52% nach fraktion. Dest., Sdp._{0.1} 75° , n_D²⁰ 1.5557], aus Benzophenon entsprechend α -Chlor-diphenylacetaldehyd⁹ (IV, R=R'= \emptyset) [Ausb. 74% nach fraktion. Dest., Sdp._{0.2} 101° , n_D²⁰ 1.5958]. Die Carbinolate IIa sind bei $+20^{\circ}$ stabil, die α -Chlorepoxyd-Zwischenstufen III werden in der Siedehitze rasch durchlaufen.



+) Stabile Carbenoide XXXIX - XXXVIII. Mitteilung: Lit.¹

Hingegen eliminiert das Carbinolat V aus Phenyl-t-butylketon und Dichlormethylithium - vermutlich wegen sterischer Pressung der Substituenten - schon weit unter Raumtemperatur LiCl^{10} und bildet das bei $+20^\circ$ kurzzeitig, bei -20° wochenlang haltbare α -Chlorepoxyd VI [Ausb. 80%, Schmp. $33.5-34^\circ$ nach Umlösen aus Äthanol bei tiefer Temperatur], aus dem in heißer alkoholischer KOH erwartungsgemäß⁵ der α -Hydroxyaldehyd VII hervorgeht (isoliert als Dinisrophenylhydrazon vom Schmp. $174-175.5^\circ$).



Die Einwirkung von Lithiumorganylen auf das α -Chlorepoxyd VI (bei -70 bis -105° in TRAPP-Mischung) führt unter Cl-Substitution zu neuen Epoxyden VIII (Tabelle). Eine Metallierung von VI wurde in keinem Falle beobachtet. Vom Di-t-butyl-Derivat VIII ($\text{R}=\text{tC}_4\text{H}_9$) entstanden beide Isomeren. Sie wurden säulenchromatographisch (Kieselgel) getrennt und anhand ihrer NMR-Spektren zugeordnet.

Die Strukturen der bislang unbekanntten Verbindungen wurden durch analytische und spektroskopische Daten gesichert.

Unsere Ergebnisse entstammen orientierenden Versuchen der Jahre 1966/67. Eine Vortragsankündigung einer amerikanischen Arbeitsgruppe¹¹ veranlaßt uns zur vorläufigen Bekanntgabe.

Frau S. Schneider und Frau A. Rissmann danken wir für die Aufnahme zahlreicher Spektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

TABELLE.

VIII, R:	Cl	ϕ	nC ₄ H ₉	tC ₄ H ₉		ϕ_2 C-C ₅ H ₁₁ (n)
				cis ⁺	trans	
Ausbeute:	80%	90%	69%	91%		57%
Schmp.:	33.5-34 ^o	63-64 ^o	-	-		68-69 ^o
NMR [τ ++):						
H _{arom.}	2.72	2.9-3.2	2.7-2.9	2.6-2.8	2.81	2.6-3.1
H _{aliph.}	9.05	8.97	8.6-9.2	9.07;9.37	8.85;8.95	9.1-9.3
Dreiring-H	4.69	.5.80	6.95 (m)	7.20	7.50	6.05

+) Stellung der t-Butylgruppen

++) In CCl₄ gegen internes TMS. Das Verhältnis der Bandenintegrale entsprach jeweils der Erwartung

LITERATUR.

- 1 G.Köbrich und H.Büttner, J.Organometal.Chem., im Druck.
- 2 G.Köbrich, K.Flory und W.Drischel, Angew.Chem. 76, 536 (1964).
- 3 G.Köbrich, H.Trapp, K.Flory und W.Drischel, Chem.Ber. 99, 689 (1966).
- 4 G.Köbrich, H.Trapp und I.Hornke, Chem.Ber. 100, 961 (1967).
- 5 M.R.Nouri-Bimorghi, Dissertation, Paris, 1967.
- 6 A.Kirrmann, P.Duhamel und R.Nouri-Bimorghi, Bull.Soc.Chim.France 1964, 3264.
- 7 P.Duhamel und R.Nouri-Bimorghi, C.R.Hebd.Séances Acad.Sci. 258, 3872 (1964).
- 8 R.Nouri-Bimorghi, C.R.Hebd.Séances Acad.Sci. 262, 759 (1966).
- 9 D.Y.Curtin, J.A.Kampmeier und B.R.O'Connor, J.Am.Chem.Soc. 87, 863 (1965).
- 10 Vgl. G.Köbrich und R.H.Fischer, Chem.Ber. 101, 3208 (1968).
- 11 Programm des 157. Meetings der American Chem.Soc., Chem.Engin.News vom 24. Februar 1969, S. 87.