

SYNTHESE UND SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG
VON SUBSTITUIERTEN ALLENALDEHYDEN

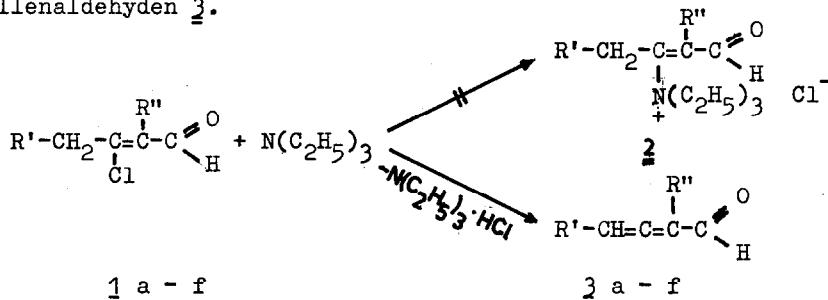
H. Schelhorn, H. Frischleder und S. Hauptmann

Sektion Chemie und Sektion Physik der Karl-Marx-Universität Leipzig

(Received in Germany 7 September 1970; received in UK for publication 22 September 1970)

Die Reaktion von Triäthylamin mit Säurechloriden, die ein α -Wasserstoffatom besitzen, ist eine seit langem bekannte und für die Synthese von Ketenen häufig benutzte Methode, die sich besonders für die "in-situ"-Darstellung von Ketenen, z.B. bei Cycloadditionen und anderen für Ketene typische Reaktionen, eignet (1-4).

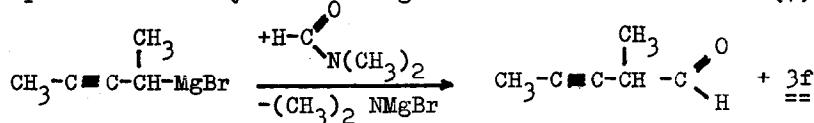
Wir fanden, daß β -Chlorvinylaldehyde, die als vinyloge Säurechloride aufgefaßt werden können, unter bestimmten strukturellen Voraussetzungen ein analoges Verhalten zeigen. Läßt man auf α,β -Dialkyl- β -chlor-acroleine 1 Triäthylamin einwirken, so erfolgt nicht Substitution zu den auf andere Weise (5,6) darstellbaren quartären N-[β -Formyl-vinyl]-ammoniumsalzen 2, sondern Eliminierung von Chlorwasserstoff zu den bisher kaum untersuchten Allenaldehyden 3.



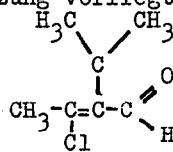
	R'	R''
a	H	CH_3
b	H	CH_2CH_3
c	H	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
d	H	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
e	H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
f	CH_3	CH_3

Die Umsetzung erfolgt bereits bei Raumtemperatur. Sowohl in überschüssigem Triäthylamin als auch in verschiedenen inerten Lösungsmitteln beobachtet man sofort die Kristallisation von Triäthylamin-hydrochlorid.

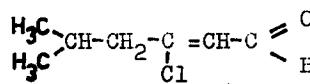
Von den von uns auf diese Weise dargestellten Verbindungen ist bisher nur die Verbindung 3 f in der Literatur erwähnt, die im Gemisch mit dem entsprechenden Acetylen auf folgende Weise erhalten wurde (7):



Während Bodendorf und Mayer (8), nach deren Angaben die entsprechenden β -Chlorvinylaldehyde dargestellt wurden, der durch Vilsmeier-Reaktion des Methylisobutylketons erhaltenen Verbindung die Struktur 1e zuschreiben, stellten wir durch NMR-Analyse fest, daß ein Gemisch der beiden möglichen Strukturisomeren (jeweils wiederum als cis-trans-Isomere) folgender Zusammensetzung vorliegt:



1e (11%)



4 (89%)

Ausgehend von diesem Gemisch konnten wir nur den sich von 1e ableitenden Allenaldehyd isolieren, während unsere Bemühungen bei 4 und beim β -Chlorcrotonaldehyd bisher erfolglos waren.

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu 0,01 Mol 1 gibt man 25 ml Triäthylamin, erhitzt 3 Stunden auf 60°C und läßt das Reaktionsgemisch über Nacht stehen. Dann nimmt man die Reaktionsprodukte in 50 ml Äther auf, filtriert vom abgeschiedenen Triäthylamin-hydrochlorid und wäscht mehrmals mit wenig Äther. Das Filtrat wird mit einem Gemisch aus 25 g Eis und 25 ml 2n Salzsäure aminfrei gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand durch preparative Gaschromatographie (15% Nitrilsilikonöl CE 4178 auf Porolith S, 3 m, 110-150°C je nach Substituenten, H₂, 1 kp/cm²) getrennt.

Die Struktur der Allenaldehyde 3a - f konnte durch die IR- und NMR-Spektren (Tabellen 1 und 2) sowie Massenspektren sichergestellt werden. Die über 5 Bindungen gemessenen Kopplungskonstanten $J_{\text{CH}_2/\text{CH}_3,=\text{CHR}} = 2,25 \dots 3,12 \text{ Hz}$

stehen in Übereinstimmung mit dem von Karplus (9) vorgeschlagenen Kopplungsmechanismus über allenische Bindungen. Sie sind infolge des mesomeren (bzw. induktiven) Einflusses der Aldehydgruppe um 0,3...0,4 Hz kleiner als die

Werte, die Koster und Danti (10) für die zu 3 a,b,f analogen Allene angeben. Untersuchungen über den Mechanismus der Reaktion und die Eigenschaften der erhaltenen Allenaldehyde sind noch im Gange.

Tabelle 1
IR-spektroskopische Daten von 3 a - f

<u>3</u>	$\nu_{c=o}$ [cm ⁻¹]	$\nu_{c=c=c}$ [cm ⁻¹]	+) (1)
a (Film)	1689	1938, 1966	
b (Film)	1693	1937, 1968	
c (CCl ₄)	1696	1937, 1967	
d (CCl ₄)	1690	1938, 1969	
e (CCl ₄)	1705	1941, 1971	
f (CCl ₄)	1700	1959	

+) Ist eine stark elektronenziehende Gruppe im Molekül, erscheint diese Bande häufig als Dublett (11)

Literatur

- (1) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 1148 (1907)
- (2) H. Staudinger, "Die Ketene", Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1912
- (3) W.E. Hanford und J.C. Sauer, Org. Reactions 3, 124 (1947)
- (4) G. Opitz und M. Kleemann, Liebigs Ann. Chem. 665, 114 (1963)
- (5) W.R. Benson und A.E. Pohland, J. org. Chemistry 29, 385 (1964)
J. org. Chemistry 30, 1126 (1965)
- (6) G.W. Fischer, Chem. Ber. 102, 2609 (1969)
- (7) F. Bardone-Gaudemar, Ann. Chimie 3, 52-107 (1958)
C.A. 52, 20039 (1959)
- (8) K. Bodendorf und R. Mayer, Chem. Ber. 98, 3554 (1965)
- (9) M. Karplus, J. Amer. chem. Soc. 82, 4431 (1960)
- (10) D.F. Koster und A. Danti, J. phys. Chem. 69, 486 (1965)
- (11) D.R. Taylor, Chem. Reviews 67, 336 (1967)

Tabelle 2
Chemische Verschiebungen [in ppm] und Kopplungskonstanten [in Hz]

$\underline{\underline{\delta}}$	R'	R''	δ_{CHO}	$\delta_{=\text{CHR}'}$	$\delta_{R''(\text{CH}_3)}$	3J	$^5J_{\text{CHO},=\text{CHR}'}$	$^5J_{\text{CH}_2/\text{CH}_3,=\text{CHR}'}$
a	H	CH_3	9,49	5,21	1,73		0,21 \pm 0,03	3,08 \pm 0,05
b	H	$\text{CH}_2\text{-CH}(\text{b})_3$	9,57	5,30	1,07	$^3J_{(\text{a}),(\text{b})} = 7,60 \pm 0,05$	0,22 \pm 0,03	3,12 \pm 0,05
c	H	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{b})_3$	9,50	5,27	0,91	$^3J_{(\text{b}),(\text{c})} = 7,60 \pm 0,05$	0,22 \pm 0,03	2,83 \pm 0,05
d	H	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{b})_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{d})_3$	9,50	5,26	0,91	$^3J_{(\text{c}),(\text{d})} = 7,60 \pm 0,05$	0,22 \pm 0,03	2,77 \pm 0,05
e	H	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	9,54	5,36	1,09		0,19 \pm 0,03	2,25 \pm 0,05
f	CH_3	CH_3	9,44	5,56	1,70	$^3J_{4,5} = 7,40 \pm 0,05$	0,21 \pm 0,03	2,85 \pm 0,05

Alle Substanzen wurden in CCl_4 aufgenommen; die chemischen Verschiebungen sind mit einem Fehler von $\pm 0,01$ ppm behaftet. Die Kopplungskonstanten wurden jeweils aus mindestens drei Messungen gemittelt.