

## REAKTIONEN MIT PHOSPHORORGANISCHEN VERBINDUNGEN—XXI<sup>1</sup>

### EINE NEUARTIGE DARSTELLUNGSWEISE VON UNSYMMETRISCHEN $\alpha$ -CHLORKETONEN

E. ZBIRAL und M. RASBERGER

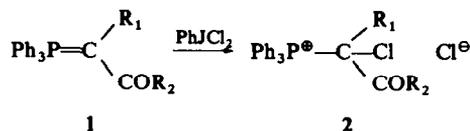
Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien

(Received in Germany 6 November 1968; Received in the UK for publication 18 November 1968)

**Zusammenfassung**— $\beta$ -Oxoalkylenphosphorane mit einem Alkylrest am  $\alpha$ -C-Atom ( $\text{Ph}_3\text{P} = \text{C}(\text{R}_1)\text{COR}_2$ ) stellen eine geeignete Ausgangsbasis zur gezielten Synthese von unsymmetrischen  $\alpha$ -Chlorketonen  $\text{R}_1\text{CH}(\text{Cl})\text{COR}_2$  dar.

**Abstract**—A generally applicable synthesis of unsymmetrical  $\alpha$ -chlorocarbonyl compounds  $\text{R}_1\text{CH}(\text{Cl})\text{COR}_2$  via the chlorination of their respective alkylenphosphoranes of the general type  $\text{Ph}_3\text{P} = \text{C}(\text{R}_1)\text{COR}_2$  by  $\text{PhJCl}_2$  is presented.

$\beta$ -OXOALKYLENPHOSPHORANE ( $\text{Ph}_3\text{P} = \text{C}(\text{R}_1)\text{COR}_2$ ) mit einem Alkylrest am  $\alpha$ -C-Atom lassen sich bekanntlich auf breiter Basis und in sehr übersichtlicher Weise aus den Teilelementen des entsprechenden Alkylenphosphorans ( $\text{Ph}_3\text{P} = \text{CHR}_1$ ) und einem Säurechlorid  $\text{R}_2\text{COCl}$  herstellen.<sup>2</sup> Diese leicht zugängliche Ausgangsbasis veranlasste uns, diese Körperklasse auf weitere synthetisch nützliche Reaktionen hin zu untersuchen. Über eine Reihe solcher Reaktionen Darstellung von Ketonen,<sup>2</sup> von 1,2 Diketonen,<sup>3</sup> 1-Thiocyanato-2-isothiocyanatoäthylenen<sup>4</sup> Senfölen mit einer Dreifachbindung im Molekül,<sup>5</sup> wurde bereits berichtet. Während beispielweise  $\beta$ -Oxoalkylenphosphorane des Typs  $\text{Ph}_3\text{P} = \text{CHCOR}$  sehr eingehend nach verschiedenen Richtungen hin untersucht wurden,<sup>6</sup> fehlt es weitgehend an Studien mit der eingangs erwähnten Körperklasse. So finden sich auch keine Angaben in der Lit. über das Verhalten gegen über  $\text{C}_6\text{H}_5\text{JCl}_2$ . Wir bekamen hier die fast immer sehr gut kristallisierenden Salze 2 in die Hand. Nur wenn  $\text{R}_2$  eine Doppel- bzw.



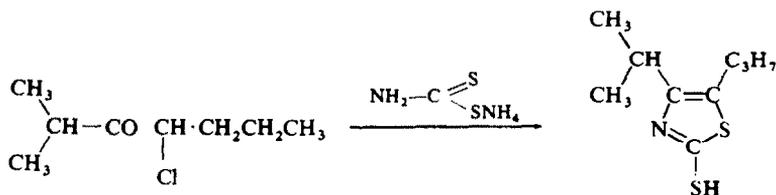
Dreifachbindung in Nachbarschaft zur CO-Gruppe enthält, dürfte diese Salzbildung nicht sehr einheitlich verlaufen. Bemerkenswert ist auch die deutliche Abschwächung der Nucleophilie des  $\alpha$ -C-Atoms für  $\text{R}_2 = \text{CF}_3$ . In diesem Fall tritt nämlich keine Umsetzung mit  $\text{PhJCl}_2$  ein.

Die genannten Salze (vgl. Tabelle 1) erhält man im allgemeinen in Ausbeuten von 70–95%; sie können ohne Schwierigkeit aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Essigester umkristallisiert

werden. Als wir dieselben mit verdünnter  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung in der Kälte ( $0-25^\circ$ ) behandelten, trat sofortiger Zerfall in  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  und  $\alpha$ -Cl-Ketone **3** der allgemeinen Konstitution  $\text{R}_2\text{COCHClR}_1$  ein. Alle  $\alpha$ -Chlorketone lassen sich in Ausbeuten von 50–90% darstellen (vgl. Tabelle 1). Bereits nach gewöhnlicher Destillation im Kugelrohr erwiesen sie sich als gaschromatographisch rein. NMR- und IR-Spektrum

$\text{Ph}_3\text{P} = \text{C} \begin{array}{l} \text{R}_1 \\ \text{COR}_2 \end{array}$ <b>1</b>	$\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus} - \text{C} \begin{array}{l} \text{R}_1 \\ \text{Cl} \\ \text{COR}_2 \end{array} \text{Cl}^{\ominus}$ <b>2</b>	$\text{R}_1\text{CHCOR}_2$ $\text{Cl}$ <b>3</b>
<b>1a</b> $\text{R}_1 = \text{n-C}_3\text{H}_7, \text{R}_2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	<b>2a</b> Schmp. 138–140	<b>3a</b> 66%
<b>1b</b> $\text{R}_1 = \text{C}_2\text{H}_5, \text{R}_2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	<b>2b</b> Schmp. nicht best.	<b>3b</b> 52%
<b>1c</b> $\text{R}_1 = \text{n-C}_3\text{H}_7, \text{R}_2 = \text{---}\triangleleft$	<b>2c</b> Schmp. 160–63°	<b>2c</b> 88%
<b>1d</b> $\text{R}_1 = \text{n-C}_3\text{H}_7, \text{R}_2 = \text{---}\text{H}$	<b>2d</b> Schmp. nicht best.	<b>3d</b> 57%
<b>1e</b> $\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{---C}_6\text{H}_5, \text{R}_2 = \text{CH}_3$	<b>2e</b> Schmp. 176–80°	<b>3e</b> 80%
<b>1f</b> $\text{R}_1 = \text{n-C}_5\text{H}_{11}, \text{R}_2 = \text{CH}_3$	<b>2f</b> nicht krist.	<b>3f</b> 46%

stehen jeweils in guter Übereinstimmung mit der angegebenen Konstitution. In einem Fall zogen wir auch ein solches Cl-Keton **1** zur Synthese eines Mercapthiacols **4** heran.<sup>4</sup>



Diese Reaktion kann ebenso als Bestätigung für die angegebene Konstitution angesehen werden. Da, wie schon eingangs erwähnt wurde, die Kombination der C-Gerüste zum Gesamtgerüst des (Acyl)(AkyI)-Methylenphosphorans<sup>2</sup> sehr gut durchführbar ist, ergibt sich somit eine gut überschaubare und allgemein anwendbare Darstellungsmethode für  $\alpha$ -Chlorketone unter sehr milden Reaktionsbedingungen. Diese Präparation erweist sich vor allem zur Gewinnung von unsymmetrischen  $\alpha$ -Chlorcarbonylverbindungen als sehr nützlich. Bemerkenswert erscheint uns die unter ausserordentlich milden Bedingungen erfolgende Abspaltbarkeit des C-Gerüsts vom positiven Phosphor. In einem Fall (**3e**) konnten wir uns davon überzeugen, dass die Fragmentierung bereits in  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung möglich ist. Weiters sei hervorgehoben, dass reine Mono-Cl-Ketone nur bei Zugabe der Salzlösung von **2** zur verdünnten  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung gebildet werden. Bei umgekehrter Führung der Reaktion erhält man bis zu 30% Dichlorketon. (Vgl. dazu die Darstellung von **1** im exp. Teil). Dies lässt sich so interpretieren.



**2e** lässt sich durch eine Lösung aus 80 cm<sup>3</sup> NaHCO<sub>3</sub> und einigen cm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zersetzen.

**Verbindung 3a** Ausbeute = 66%; Kp/10 mm = 80–81°; C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ClO (162.5) Ber: C, 59.07; H, 9.23; Gef: C, 59.46; H, 9.58%. **3b** Ausbeute = 52% (bezogen auf **1b**) Kp/10 mm = 62–63°; C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>ClO (148.5) Ber: C, 56.60; H, 8.75, Cl, 23.90. Gef: C, 57.44; H, 9.15; Cl, 23.52%. **3c** Ausbeute = 88% Kp/10 mm = 75–80°; C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>ClO (169.5) Ber: C, 59.80; H, 8.09; Gef: C, 59.54; H, 8.08%. **3d** Ausbeute = 57% (bezogen auf **1d**) Kp/10 mm = 115–125°; C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>ClO (202.5) Ber: C, 65.18; H, 9.36; Gef: C, 64.11; H, 9.28%. **3e** Ausbeute = 80% Kp/10 mm = 112°; C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ClO (182.5) Ber: C, 65.75; H, 6.02; Cl, 19.45. Gef: C, 66.40; H, 6.45; Cl, 18.86%. **3f** Ausbeute = 46% Kp/10 mm = 70–75°; C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ClO (162.5) Ber: C, 59.15; H, 9.23; Gef: C, 58.33; H, 9.33%.

*Danksagungen*—Für die Unterstützung unserer Arbeiten sind wir der J.R. GEIGY A.G., Basel, zu Dank verpflichtet. Die Aufnahme der NMR-Spektren besorgte Frl. H. Martinek, die Analysen stammen aus den mikroanalytischen Laboratorien (H. Bieler Organisch-chemisches Institut und Dr. J. Zak, Physikalisch Chemisches Institut der Universität Wien). Triphenylphosphin wurde von der BASF Ludwigshafen zur Verfügung gestellt.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> XX Mitteilung: M. Rasberger und E. Zbiral, *Mh. Chem.* **100**, 64 (1969).
- <sup>2</sup> H. J. Bestmann und B. Arnason, *Chem. Ber.* **95**, 1513 (1962).
- <sup>3</sup> E. Zbiral und M. Rasberger, *Tetrahedron* **23**, 2419 (1968).
- <sup>4</sup> XIX Mitteilung: E. Zbiral und H. Hengstberger, *Liebigs. Ann.* im Druck (1969).
- <sup>5</sup> E. Zbiral und H. Hengstberger, *Mh. Chem.* **99**, 412 (1968), E. Zbiral, *Ibid.* **97**, 180 (1966).
- <sup>6</sup> H. J. Bestmann und O. Kratzer, *Chem. Ber.* **96**, 1899 (1963); F. Ramirez, R. B. Mitra und N. B. Deai, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5763 (1960); G. Märckl, *Chem. Ber.* **94**, 2996 (1961) und **95**, 3003 (1962); D. B. Denney, L. S. Smith, J. Song, C. S. Rossi und C. D. Hall, *J. Org. Chem.* **28**, 778 (1963).
- <sup>7</sup> James Casion, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 2078 (1946).