

Durch Trichloracetat ausgelöste Alkylierungen von Trichlormethylketonen und eine komplexe Folgereaktion [1]

Alkylations of Trichloromethylketones Effected by Trichloroacetate and a Complex Consecutive Reaction [1]

Eckehard V. Dehmlow* und Hans-Christian Raths

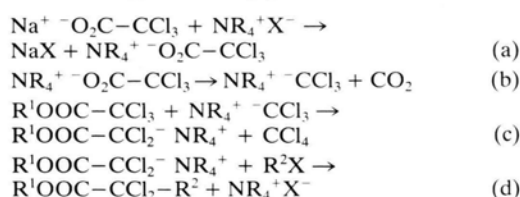
Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, D-4800 Bielefeld 1, West Germany

Z. Naturforsch. **43b**, 918–920 (1988); eingegangen am 18. Februar 1988

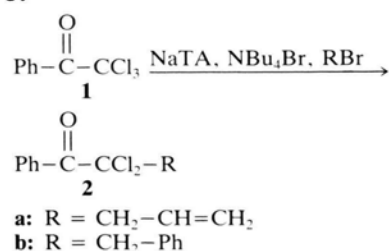
Trichlormethylketone, Phase Transfer Reaction

A phase transfer reaction between the title ketones, sodium trichloroacetate, and an alkyl halide leads to **2a**, **b**, **4**, or **5**. Whereas these compounds are fragmented by NaOH, sodium methoxide/methylmalonate/methanol give compound **8** from **5** in a complex series of consecutive rearrangements.

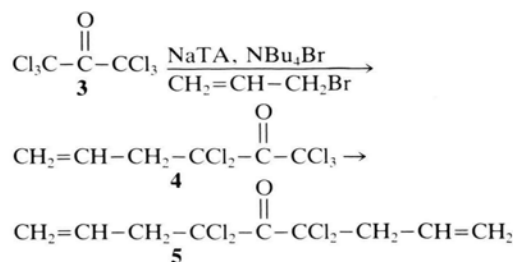
Vor kurzem beschrieben wir eine neuartige Reaktion zwischen festem Natriumtrichloracetat (NaTA), einem Trichloroessigester und einem Alkylierungsmittel unter Phasentransfer-Katalyse durch NR_4X . Im Verlauf der Reaktionsschritte (a–d) tritt dabei eine formale Dehalogenierung zu einem neuen Alkyl-dichloroessigester ein [2].



Beim Versuch der Ausweitung auf Ketone finden wir, daß insbesondere α,α,α -Trichloracetophenon (**1**) und Hexachloracetone (**3**) ganz analog reagieren. Je nach Alkylierungsmittel und Bedingungen entstehen aus **1** die Verbindungen **2a** bzw. **b** und aus **3 4** bzw. **5**.

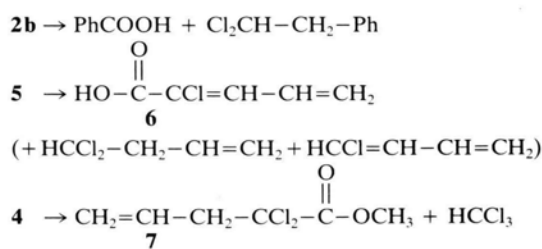


* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. V. Dehmlow. Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen 0932-0776/88/0700-0918/\$ 1.00/0

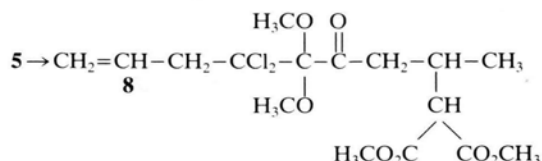


Die präparativ erzielbaren Ausbeuten liegen bei 40–77%. Da NaTA ein preiswertes Ausgangsmaterial ist, sind diese Prozesse günstiger als vielstufige Alternativsynthesen von **2a**, **4** oder **5**. Andere hoch halogenierte Verbindungen (Chloral, Tribromacetophenon, Perchlorcyclopentadien, 2-Methoxy-2-methyl-1,1,1-trichlorpropan) reagieren entweder gar nicht oder liefern nur Harze.

2a, **2b**, **4** und **5** sind potentiell wichtige Zwischenprodukte, deren Reaktivität interessierte. Bei Behandlung mit 50-proz. Natronlauge bei R.T. finden Fragmentierungen statt, die der Haloformreaktion analog sind. So entsteht aus **2a** und **2b** Benzoesäure, während aus **5** 2-Chlorpentadiensäure (**6**) und aus **4** (mit $\text{NaOCH}_3/\text{HOCH}_3$) Methyl-2,2-dichlorpent-4-enoat (**7**) und Chloroform entstehen:



Ein zunächst überraschendes Produkt **8** entsteht jedoch bei der Umsetzung von **5** mit Natriummethoxylat/Methanol/Dimethylmalonat in 85% Ausbeute.



Die Struktur von **8** folgt aus den spektralen Daten. Besonders aufschlußreich ist das Vorhandensein einer endständigen Methylgruppe und das Auftreten von zwei Dubletts bei etwa δ 3,0 im ^1H -NMR-Spektrum, wodurch bewiesen wird, daß die Acetalgruppierung nicht neben einem CH_2 -Kohlenstoff stehen kann. Die Bildung von **8** kann man über folgende Schritte verstehen: Angriff von Methoxid am Carbonyl, Ringschluß zum α -Methoxy- α' -chloroepoxid, Öffnung mit weiterem Methoxid zum Ketal-keton,



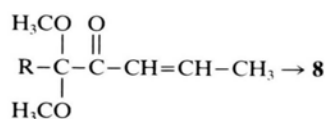
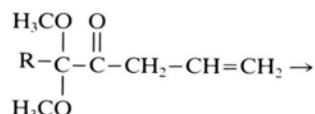
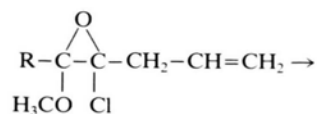
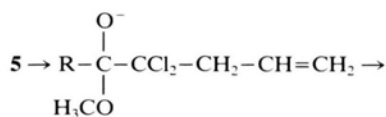
Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

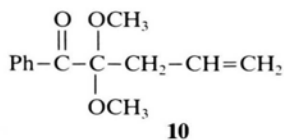
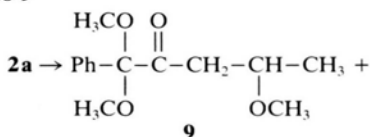
This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

basische Isomerisierung der Doppelbindung und Michael-Addition.



Die intermediäre Bildung von α -Methoxy- α' -chlor-epoxiden ist bei nahestehenden Umlagerungsreaktionen von 1-Aryl-2,2-dihalogen-1-alkanonen von De Kimpe und Mitarb. intensiv bearbeitet worden [3]. Bei unserer Reaktion wird aus dem ursprünglichen Carbonyl-C das Ketal-C und das ursprüngliche CCl_2 -C wird zur neuen Carbonylgruppe. De Kimpe *et al.* finden normalerweise eine Öffnung des intermediären Epoxids in beiden möglichen Richtungen. Eine derartige Reaktionsweise beobachteten wir bei Umsetzung von **2a** mit $\text{NaOCH}_3/\text{HOCH}_3$: Es entsteht ein komplexes Gemisch, aus dem durch Chromatographie geringe Mengen des **8**-analogen Produktes **9**



und des Stoffes mit vertauschten Keton- und Ketal-funktionen (und infolgedessen ausgebliebener Isomerisierung und Michaeladdition) **10**, isoliert werden können.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, daß die Ausweitung der Natriumtrichloracetatreaktion auf α, α, α -Trichlormethylketone möglich ist und in einfacher Weise relativ hoch-funktionalisierte Verbindungen liefern kann.

Experimenteller Teil

2,2-Dichlor-1-phenyl-4-pentenon (**2a**)

6,7 g (0,03 mol) Trichloracetophenon, 11 g (0,06 mol) NaTA und 1 g (5 mol-%) Tetrabutylammoniumbromid werden 30 min bei 50 °C in 25 ml Allylbromid gerührt. Nach 2–3 min tritt Rosafärbung ein, und nach 10–15 min setzt eine exotherme Reaktion unter Aufschäumen und CO_2 -Entwicklung ein. Man läßt abkühlen, wäscht zweimal mit Wasser, trocknet mit Na_2SO_4 , engt ein und destilliert über eine Drehbandkolonne. 5,36 g (78%) Ausbeute, Sdp. 90–92 °C/0,4 Torr (Lit.-Sdp. 93–94 °C/0,3 Torr) [4]. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ 3,35 (d, $J = 6,6$ Hz, 2H), 4,76–5,23 (m, 2H), 5,37–6,06 (m, 1H), 6,97–7,34 (m, 3H), 7,77–8,18 (m, 2H).

2,2-Dichlor-1,3-diphenyl-1-propanon (**2b**)

Wie **2a**, aber in Benzylbromid durch 5 h Erhitzen auf 70 °C, Destillieren ins Kugelrohr bei 110 °C/0,7 Torr und Kristallisieren aus Ethanol. 52% Ausbeute, Schmp. 73 °C. – $^1\text{H-NMR}$: δ 3,78 (s, 2H), 7,1–7,59 (m, 8H), 8,05–8,32 (m, 2H). – IR: 3050, 3020, 1675, 1590 cm^{-1} .

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}$ (279,2)

Ber. C 64,54 H 4,33,
Gef. C 64,23 H 4,40.

1,1,1,3,3-Pentachlor-5-hexen-2-on (**4**)

Aus 29,6 g (0,11 mol) Hexachloraceton, 42 g (0,22 mol) NaTA, 3,5 g (5 mol-%) NBu_4Br in 80 ml Allylbromid 1 h Rühren bei 45 °C und Aufarbeiten wie bei **2a**. 14,1 g (47,5%) Ausbeute, Sdp. 92,5 °C/11 Torr. – $^1\text{H-NMR}$: δ 3,2 (d, $J = 7$ Hz, 2H), 5,0–5,37 (m, 2H), 5,5–6,13 (m, 1H). – IR: 3070, 1745 cm^{-1} .

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_5\text{O}$ (270,4)

Ber. C 26,65 H 1,86,
Gef. C 26,41 H 1,86.

4,4,6,6-Tetrachlor-1,8-dien-5-on (**5**)

Aus 7 g (0,026 mol) Hexachloraceton, 12,5 g (0,066 mol) NaTA, 30 ml Allylbromid und 1 g (5 mol-%) NBu_4Br in 2 h bei 70 °C und Aufarbeiten wie bei **2a**. 2,8 g (39%) Ausbeute, Sdp. 84–85 °C/2 Torr. – $^1\text{H-NMR}$: δ 3,11 (d, $J = 7$ Hz, 4H), 4,9–5,33 (m, 4H), 5,4–6,13 (m, 2H). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ 186, 130, 121,9, 83,4, 49,9.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{O}$ (276,0)

Ber. C 39,17 H 3,65,
Gef. C 39,10 H 3,69.

Reaktion von **2a**, **2b** und **4** mit Natronlauge

500 g der Substanzen werden in 10 ml CCl_4 gelöst bei Zimmertemp. mit 5 ml 50-proz. NaOH 5 h gerührt. Nach Verdünnen mit Wasser und Ansäuern wird mit CH_2Cl_2 extrahiert, mit Na_2SO_4 getrocknet und eingengt. Man erhält aus **2a** und **2b** ca. 80% Benzoesäure, aus **4** 62% **6**, Schmp. 117–120 °C (Zers.) (Lit. [2]: 117–120 °C).

Methyl-2,2-dichlorpent-4-enoat (**7**)

750 mg (2,7 mmol) **3** werden mit 750 mg NaOCH_3 in 8 ml HOCH_3 5 h auf 50 °C erwärmt. Es wird w. o. aufgearbeitet und anschließend destilliert. Ausbeute 500 mg (~100%), Sdp. 60–70 °C/1,5 Torr. – $^1\text{H-NMR}$: δ 3,05 (d, $J = 6,3$ Hz, 2H), 3,72 (s, 3H), 4,9–6,1 (m, 3H).

Methyl-7,7-dichlor-6,6-dimethoxy-2-methoxy-carbonyl-3-methyl-5-oxo-9-decenoat (**8**)

500 mg (1,8 mmol) **5**, 1 g NaOCH_3 und 240 mg (1,8 mmol) Dimethylmalonat werden 2 h bei 50 °C gerührt. Es tritt Verfärbung nach orange und Ausscheidung von NaCl ein. Man gießt in Wasser, extrahiert mit Dichlormethan, trocknet mit Natriumsulfat, engt ein und destilliert zunächst unumgesetztes Malonat ab. Der Rückstand wird im Kugelrohr bei 120 °C/0,08 Torr destilliert. Ausbeute 600 mg (83%). – IR: 3065, 2940, 2820, 1745, 1725, 1630, 720 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1,08 (d, $J = 6,8$ Hz, 3H), 2,78–2,82 (m, 1H), 2,918 (d, $J = 7,1$ H), 2,920 (d, $J = 6,8, 2$ H), 2,98 (d, $J = 6,6, 2$ H), 3,47 und 3,51 (je s, 3H), 3,73 und 3,74 (je s, 3H), 5,16–5,27 (m, 2H), 5,96–6,05 (m, 1H). – $^{13}\text{C-NMR}$: 204,7, 169,0, 168,9, 131,5, 120,1, 104,0, 93,8, 55,7, 52,9, 52,8, 52,3, 52,2, 47,4, 45,8, 28,8, 17,6.

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{O}_7$ (399,3)

Ber. C 48,13 H 6,06,

Gef. C 48,15 H 6,16.

Reaktion von **2a** mit Natriummethoxylat

2,2 g (10 mmol) **2a** werden in 15 ml absol. Methanol mit 2,7 g (50 mmol) NaOCH_3 versetzt und 2 h bei 35 °C gerührt. GC-Kontrolle zeigt, daß **2a** vollständig umgesetzt ist. Verdünnen mit Wasser, Ansäuern, Ausschütteln mit Chloroform, Trocknen mit Na_2SO_4 und Einengen liefert 1,8 g gelbes Öl, das sich nur durch präparative Gaschromatographie auftrennen läßt. Von den drei Komponenten konnten nur zwei nacheinander rein erhalten werden.

2,2-Dimethoxy-1-phenyl-4-penten-1-on (**10**)

MS (CI): m/e 221 ($\text{M}^+ + \text{H}$). – IR: 3060, 2940, 2920, 2820, 1685, 1590, 1250, 1200, 900 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): δ 2,56 (d, $J = 7$ Hz, 3H), 3,2 (s, 6H), 5,08–5,52 (m, 1H), 4,62–4,89 (m, 2H), 7,03–7,29 (m, 3H), 7,65–7,88 (m, 2H). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ 196,7, 136,0, 133,0, 130,5, 129,9, 128,3, 119,1, 104,5, 49,8, 38,9.

1-Phenyl-1,1,4-trimethoxy-2-pentanone (**9**)

IR: 3025, 2960, 2920, 2820, 1735, 1590 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 0,97 (d, $J = 7,1, 3$ H), 2,81 (d, $J = 7,8, 2$ H), 3,20 und 3,21 (je s, 3H), 3,27 (s, 3H), 3,67–3,73 (m, 1H), 7,34–7,41 (m, 3H), 7,49–7,57 (m, 2H). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ 204,4, 136,0, 129,1, 127,1, 104,0, 72,7, 52,2, 50,4, 50,2, 44,0, 19,1.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (252,3)

Ber. C 66,65 H 7,99,

Gef. C 66,65 H 7,59.

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken den Farbwerken Hoechst, Zweigwerk Gersthofen, für das Natriumtrichloracetat.

[1] Anwendungen der Phasentransfer-Katalyse. 40. Mitt. 39. Mitt.: E. V. Dehmlow und A. Slegers, *J. Org. Chem.*, im Druck.

[2] H.-C. Raths und E. V. Dehmlow, *Chem. Ber.* **120**, 647 (1987).

[3] N. De Kimpe, R. Verhé, L. De Buyck und N. Schamp, *J. Org. Chem.* **43**, 2933 (1978); **45**, 2803 (1980); *Chem. Ber.* **116**, 3631 (1983).

[4] T. Morimoto und M. Sekiya, *Synthesis* **1981**, 308.