

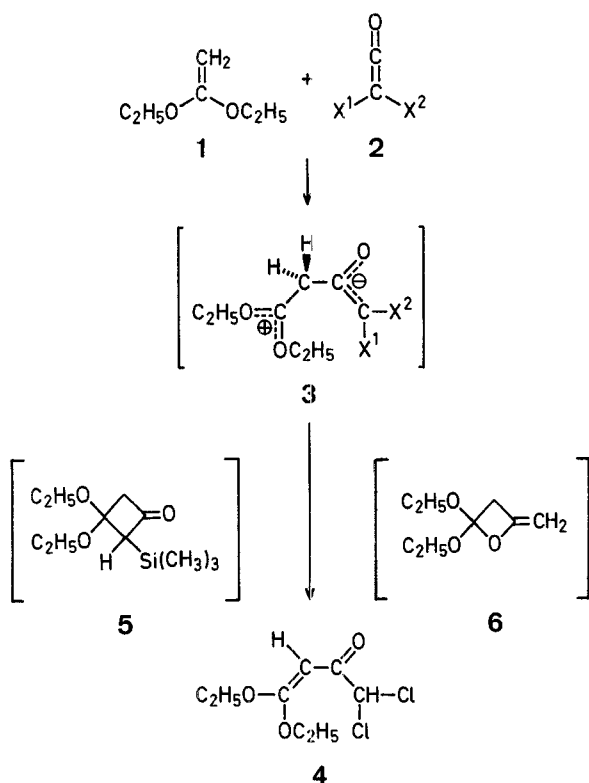
Herstellung von Dichloroacetylketen-diäthylacetal aus Dichloroketen und Keten-diäthylacetal und seine Umwandlung in weitere Produkte

Hans D. SCHARF, Erwin SPORRER

Institut für Organische Chemie der RWTH-Aachen, D-51 Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1

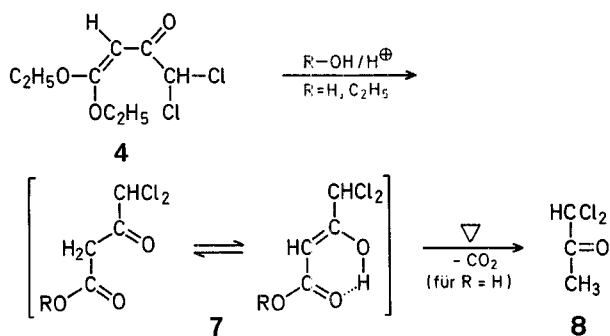
Die Cycloaddition von Dichloroketen an Alkene und Diene^{1, 2, 3} sowie Enol-äther⁴ zu Dichlorocyclobutanon-Derivaten ist eingehend untersucht worden. Zwei neue Arbeiten über die Verwendung von Keten-dialkylacetalen (**1**) als Reaktionspartner von Trialkylsilylketenen (**2**, $X^1 = H$, $X^2 = R_3Si$)⁵ sowie Keten (**2**, $X^1 = X^2 = H$)⁶ veranlassen uns zur Veröffentlichung unserer Ergebnisse mit Dichloroketen (**2**, $X^1 = X^2 = Cl$).

Je nach den Substituenten X^1 und X^2 reagiert das Keten **2** mit Keten-diäthylacetal (**1**) zu verschiedenen Verbindungstypen. Im Fall $X^1 = H$, $X^2 = SiR_3$ erhält man substituierte Cyclobutanone (**5**; 50%), im Fall $X^1 = X^2 = H$ (Keten) dagegen ein Oxetan-Derivat (**6**; 60%). Wir fanden nun, daß Dichloroketen (**2**, $X^1 = X^2 = Cl$), bei 0–5° *in situ* erzeugt, mit Keten-diäthylacetal (**1**) zu Dichloroacetylketen-diäthylacetal (**4**; 51%) reagiert.



Variation des Lösungsmittels bzw. der Reaktionstemperatur ergaben keine Anhaltspunkte für die intermediäre Bildung von Cyclobutanonen (5) bzw. Oxetanen (6), die man nach Lit.⁶ und Lit.⁷ als Ausgangsverbindungen für die Bildung von 4 vermuten könnte. Aufgrund unserer Befunde nehmen wir für den vorliegenden Fall an, daß bei der Reaktion von 1 mit 2 ($X^1 = X^2 = \text{Cl}$) ein Ringschluß zu 5 bzw. 6 gar nicht erst erfolgt, sondern daß Ladungsstabilisierung durch die *gem*-Diäthoxy-Gruppierung einerseits und sterische Hinderung andererseits den Übergangszustand für die $[2\pi_s + 2\pi_a]$ -Cycloaddition^{8,9} des Ketens 2 zu der Zwischenstufe 3 entarten, die sich dann durch Protonen-Wanderung zu 4 stabilisiert.

Verbindung 4 ist ein Derivat der 4,4-Dichloro-3-oxobutansäure (7, $R = \text{H}$; γ,γ -Dichloroacetessigsäure) und kann demgemäß durch Hydrolyse in die bisher nicht beschriebene freie Säure übergeführt werden. Thermische Decarboxylierung von 7 ($R = \text{H}$) führt zu 1,1-Dichloroacetone (8). Durch Äthanolyse von 4 erhält man den bekannten Äthylester 7 ($R = \text{C}_2\text{H}_5$), dessen Herstellung auf herkömmlichem Weg¹⁰⁻¹⁵ präparativ wenig ergiebig ist.



Dichloroacetylketen-diäthylacetal (4):

Zu einer Lösung von Ketend-diäthylacetal¹⁶ (69.6 g, 0.60 mol) und Triäthylamin (24.3 g, 0.24 mol) in absolutem Äther (200 ml) läßt man unter Rühren innerhalb 3–4 h eine Lösung von Dichloroacetylchlorid (29.5 g, 0.20 mol) in absolutem Äther (50 ml) tropfen.

Danach wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und mit absolutem Äther nachgewaschen. Nach Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand kurzweg-destilliert. Die Hauptfraktion destilliert bei 78–85°/0.02 torr als farblose bis schwach gelbe Flüssigkeit, die sich leicht dunkel färbt; Ausbeute: 23.0 g (51% bez. auf Dichloroacetylketen) Ep: 17–16°. Zur Kristallisation löst man 2 g Substanz bei –40–50° in Petroläther (80–100°; 75 ml) und läßt im Kühlschrank zuerst bei 5° und dann bei –30° kristallisieren; Ausbeute: 1.2 g farblose Kristalle.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_3$ ber. C 42.3 H 5.32
(227.1) gef. 41.6 5.23

M.S.: $m/e = 226$ (M^+ , bezogen auf ^{35}Cl).

I.R. (Kapillar): $\nu_{\text{max}} = 2990, 2940, 1755, 1735, 1675, 1580, 1550, 1480, 1430, 1380, 1350, 1300, 1245, 1060, 1030, 800, 745, 650 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-N.M.R.}$ (CCl_4): $\delta = 5.87$ (s, 1H), 4.86 (s, 1H), 4.33 (q, 2H, $J = 7 \text{ Hz}$), 4.29 (q, 2H, $J = 7 \text{ Hz}$), 1.43 (t, 3H, $J = 7 \text{ Hz}$), 1.40 ppm (t, 3H, $J = 7 \text{ Hz}$).

4,4-Dichloro-3-oxobutansäure (7, $R = \text{H}$):

Ein Gemisch von Dichloroacetylketen-diäthylacetal (4; 23 g) und verd. Salzsäure (500 ml) wird ~24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wird mit Äther perforiert, der Extrakt mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wird durch Kurzweg-Destillation gereinigt. Es empfiehlt sich, die Destillation zügig durchzuführen, da andernfalls Decarboxylierung eintritt; Ausbeute: 8.0 g (46%); Kp: 60–70°/0.005 torr; F: 24–25°.

$\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_3$ ber. C 28.3 H 2.36
(171.0) gef. 28.0 2.50

M.S.: $m/e = 170$ (M^+ , bezogen auf ^{35}Cl); nach Gas-Chromatographie: $m/e = 126$ [$M^+(-\text{CO}_2)$, bezogen auf ^{35}Cl].

I.R. (Kapillar): $\nu_{\text{max}} = 1760, 1725, 1640, 1410, 1325, 1225, 1060, 950, 800, 750, 625 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-N.M.R.}$ (CCl_4): $\delta = 5.96$ (s, 1H), 5.55 (s, Enol-Form, 35%), 3.90 ppm (s, Keto-Form, 65%).

1,1-Dichloroacetone (8):

4,4-Dichloro-3-oxobutansäure (7, $R = \text{H}$; 5 g) wird unter Normaldruck bei ~160–180° (Badtemperatur) destilliert. Bei 120° geht unter Kohlendioxid-Entwicklung 1,1-Dichloroacetone als klare farblose Flüssigkeit über; Ausbeute: 3.0 g (80%); Semicarbazon, F: 162–163° (Lit.¹⁷, F: 163°).

4,4-Dichloro-3-oxobutansäure-äthylester (7, $R = \text{C}_2\text{H}_5$):

In eine Lösung von Dichloroacetylketen-diäthylacetal (4; 5.5 g) in absolutem Äthanol (250 ml) leitet man unter Rühren 6 h lang trockenen Chlorwasserstoff ein. Anschließend wird das Äthanol abdestilliert und der Rückstand durch Kurzweg-Destillation gereinigt; Ausbeute: 3.5 g (72%); Kp: 80°/2 torr. Das Produkt ist identisch mit authentischem 7 ($R = \text{C}_2\text{H}_5$).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_3$ ber. C 36.2 H 4.05
(199.0) gef. 37.0 3.95

Eingang: 24. Juli 1975

¹ W. T. Brady, *Synthesis* **1971**, 415.

² L. Ghosez et al., *Tetrahedron* **27**, 615 (1971).

³ M. Rey, S. Roberts, A. Dieffenbacher, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **53**, 417 (1970).

⁴ W. T. Brady, D. H. Waters, *J. Org. Chem.* **32**, 3703 (1967).

⁵ G. S. Zaitseva, Y. I. Baukov, V. V. Maltsev, I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **44**, 1415 (1974); Engl. Edit., p. 1389.

⁶ T. Kato, Y. Yamamoto, S. Takeda, *Yakugaku Zasshi* **94**, 884 (1974).

⁷ R. Huisgen, L. A. Feiler, G. Binsch, *Angew. Chem.* **76**, 892 (1964); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **3**, 753 (1964).

⁸ R. Huisgen, L. A. Feiler, P. Otto, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4485.

- ⁹ G. Binsch, L. A. Feiler, R. Huisgen, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4497.
- ¹⁰ F. Schlotterbeck, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **42**, 2569 (1909).
- ¹¹ J. Beránek, J. Smrt, F. Šorm, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **19**, 1231 (1954).
- ¹² J. Smrt, J. Beránek, F. Šorm, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **20**, 285 (1955).
- ¹³ H. Loos, M. Herman, *Bull. Soc. Chim. Belges* **68**, 129 (1959).
- ¹⁴ Y. Ashani, S. Cohen, *Israel J. Chem.* **3**, 101 (1965).
- ¹⁵ Z. Bankowska, P. Bukowski, B. Grabowski, *Roczniki Chemii* **44**, 1481 (1970).
- ¹⁶ S. M. McElvain, D. Kundiger, *Org. Synth., Coll. Vol. III*, 506 (1955).
- ¹⁷ G. Knöpfer, *Monath. Chem.* **32**, 765 (1911).