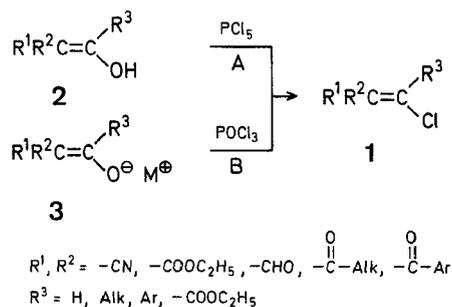


Aktiviert Äthylene; IV¹. Synthese elektronegativ substituierter 2-Chloroalkene

Klaus FRIEDRICH und Herbert K. THIEME

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,
D-78 Freiburg, Albertstraße 21

Elektronegativ substituierte 2-Chloroalkene der Struktur **1** sind wegen ihrer Reaktivität gegenüber Nucleophilen vielseitig verwendbare Ausgangsverbindungen²⁻⁵. Sie lassen sich nach zwei allgemein anwendbaren Methoden aus den Enolen **2** bzw. deren Alkalisalzen **3** herstellen.



Je nach Zugänglichkeit des Ausgangsstoffes kann entweder das Enol **2** mit Phosphorpentachlorid (Methode A) oder das Alkali-Enolat **3** mit Phosphoroxidchlorid (Methode B) umgesetzt werden. Während Methode A bereits in anderen Fällen angewendet wurde⁶, können mit Methode B die 2-Chloroalkene **1** unter milderen Bedingungen hergestellt werden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle enthalten.

Mit Ausnahme der Cyclohexen-Derivate **1k** und **1l** werden, falls $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$, im allgemeinen *cis-trans*-Isomerenmische erhalten, wie sich aus den ¹H-N.M.R.-Spektren entnehmen läßt.

Die neu synthetisierten Ausgangsstoffe **2** (bzw. **3**) **a-d** und **f** erhielten wir durch die Umsetzung von 2 mol Natriummalodinitril mit 1 mol des betreffenden Carbonsäurechlorids in Benzol oder Äther. Die Verbindungen **2k** und **3l** wurden durch Umsetzung der Natrium-Salze von Dimedon¹¹ bzw. 4-Phenyl-dimedon¹² mit Chlorcyan in Äther hergestellt.

Tabelle. Synthese von 2-Chloroalkenen (**1**) nach Methode A bzw. B

	R ¹	R ²	R ³	Methode	Ausbeute [%]	Kp/torr (bzw. F)	Ausgangsstoff Literatur
a	-CN	-CN	<i>i</i> -C ₃ H ₇	A	75	70°/1.5	
b	-CN	-CN	<i>n</i> -C ₄ H ₉	A	70	85°/0.25	
c	-CN	-CN	<i>t</i> -C ₄ H ₉	A	85	110°/17 (F: 55°)	
d	-CN	-CN	-CH ₂ -	A	69	103°/0.01	
e	-CN	-CN	-COOC ₂ H ₅	B	73	81°/0.05	7
f	-CN	-COOC ₂ H ₅	<i>t</i> -C ₄ H ₉	A	75	71°/0.1	
g	-CN	-CHO	H	B	80	95°/12	8
h	-CN	-CO-CH ₃	-CH ₃	A	66	85°/12	9
i	-CN	-CO-		B	75	178°/0.2	10
k	-CN			A	70	(F: 65°)	
l	-CN			B	45	(F: 124°)	

Herstellung von 2-Chloro-alkanen (**1**); allgemeine Arbeitsvorschrift:

Methode A: Das Enol **2** (1 mol) wird in Benzol, Tetrachloro-methan oder Phosphoroxidchlorid (500 ml) gelöst bzw. suspendiert. Zu der gut gerührten Mischung gibt man bei Raumtemperatur Phosphorpentachlorid (1.05 mol) und erhitzt langsam zum Sieden. Nach Beendigung der Chlorwasserstoff-Entwicklung (30-60 min) destilliert man das Lösungsmittel zusammen mit dem Phosphoroxidchlorid bei Normaldruck ab und fraktioniert anschließend im Vakuum bzw. kristallisiert aus Toluol/Hexan oder Hexan um.

Methode B: Das Alkalisalz **3** (1 mol) wird in kleinen Portionen oder als Suspension in 1,2-Dichloro-äthan unter Rühren zu einem 5-fachen Überschuß an Phosphoroxidchlorid bei Raumtemperatur gegeben, wobei je nach Verbindung eine Temperatursteigerung bis 80° eintreten kann. Nach Abklingen der Wärmeentwicklung rührt man noch 2 Stunden. Tritt nur eine schwache Temperaturerhöhung ein, so erhitzt man unter Rühren 3-4 Stunden unter Rückfluß (Verbindungen **1g**, **1i** und **1l**). Die Reaktionsmischung wird anschließend filtriert und der Niederschlag mit 1,2-Dichloroäthan oder Chloroform ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate arbeitet man wie unter Methode A angegeben auf.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Farbwerken Hoechst AG danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Eingang: 12. Oktober 1972

- ¹ Als III. Mitteilung soll gelten Ref.²; II. Mitteilung: Ref.⁴.
- ² K. Friedrich, W. Ertel, *Synthesis* **1970**, 23.
- ³ K. Friedrich, *Angew. Chem.* **79**, 980 (1967); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **6**, 959 (1967).
- ⁴ K. Friedrich, H. K. Thieme, *Chem. Ber.* **103**, 1982 (1970).
- ⁵ A. E. Pohland, W. R. Benson, *Chem. Rev.* **66**, 161 (1966). Z. Rappoport, *Advan. Phys. Org. Chem.* **7**, 1 (1969).
- ⁶ R. Stroh, *Herstellung von Chlor-Verbindungen*, in: Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., herausgegeben von Eu. Müller, Band V/3, S. 915, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1962.
- ⁷ R. Schenck, H. Finken, *Liebigs Ann. Chem.* **462**, 158 (1928).
- ⁸ C. Reichardt, W. D. Kermer, *Synthesis* **1970**, 538.
- ⁹ W. Traube, *Chem. Ber.* **31**, 2938 (1898).
- ¹⁰ E. v. Meyer, *J. prakt. Chem.* [2] **42**, 267 (1890).
- ¹¹ D. Vorländer, J. Erig, *Liebigs Ann. Chem.* **294**, 302 (1897).
- ¹² W. Borsche, *Chem. Ber.* **42**, 4496 (1909).