

**Zur Herstellung von β -Chlorovinylcarbonyl-
Verbindungen aus γ -Chloroallyl-ethern**

Klaus SCHULZE*, Martina RENTSCH, Günter HAUFE, Thomas
WELSCH

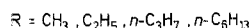
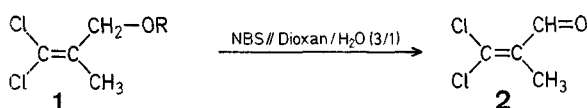
Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität, DDR-7010 Leipzig, Liebig-
straße 18

Im Rahmen systematischer Untersuchungen des Reaktionsverhaltens von Allyl-Verbindungen studierten wir eingehend Additionsreaktionen von Allyl- und γ -Chloroallyl-ethern. Bei der Methoxybromierung bzw. Hydroxybromierung mit *N*-Bromo-

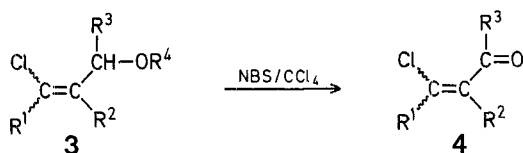
0039-7881/81/0632-0483 \$ 03.00

© 1981 Georg Thieme Verlag · Stuttgart · New York

succinimid in Methanol bzw. Dioxan/Wasser bei Raumtemperatur fanden wir zu 100% regioselektiv die Markovnikov-Additionsprodukte¹. Die Reaktivität der γ -Chloroallyl-ether war dabei deutlich geringer als diejenige der unsubstituierten Allyl-ether. Im Fall der γ,γ -Dichloromethallyl-ether 1 gelingen die Methoxy- und Hydroxybromierungen aufgrund der weiter verringerten Nucleophilie der Doppelbindung nicht; unter den gleichen Reaktionsbedingungen findet radikalischer Angriff an der allylischen Methylen-Gruppe statt, in dessen Folge β,β -Dichloromethacrolein (2) entsteht. Die Reaktion ist unabhängig von der Alkyl-Gruppe R.



Die Übertragung dieser Reaktion auf die Monochloroallyl-ether 3 macht das Arbeiten bei höheren Temperaturen und in aprotischen Lösungsmitteln (z. B. Tetrachloromethan) notwendig, um die elektrophile Dreikomponenten-Reaktion zu verhindern. Auf diese Weise können offenkettige und cyclische 3-Chloro-2-alkenale (4, R³ = H) und 2-Chloro-1-alkenyl-ketone (4, R³ = alkyl) in guten Ausbeuten erhalten werden.



Die Identifizierung der β -Chlorovinylcarbonyl-Verbindungen 2 und 4 erfolgte durch Vergleich mit authentischen Substanzproben⁴⁻⁷.

Tabelle. β -Chlorovinylcarbonyl-Verbindungen (2, 4)

Pro- dukt	R ¹	R ²	R ³	Methode	Ausbeute ^a [%]	Kp/torr [°C]	
						gefunden	Lit.-Daten
2			H	A (B)	75 (45)	83°/85	47–49°/15 ⁴
4a	H	CH ₃	H	B	83	100–102°/200	53–60°/29 ⁵
4b	H	H	CH ₃	B	48	90–94°/100	41°/21 ⁶
4c	—(CH ₂) ₃ —		H	B	75	69°/10	52–55°/3 ⁷
4d	—(CH ₂) ₄ —		H	B	80	87°/10	65–70°/3–4 ⁷
4e	—(CH ₂) ₅ —		H	B	82	95–98°/10	105–109°/20 ⁷
4f	Cl	—CH ₂ —OC ₂ H ₅	H	A	80	80°/10	^b

^a Bezogen auf isolierte, gas-chromatographisch reine Substanzen. Die gas-chromatographische Analyse erfolgte an mit OV 1 imprägnierten Glaskapillaren, die zur Vermeidung von Zersetzung durch Hochtemperatur-Silylierung desaktiviert waren^{2,3}.

^b C₆H₈Cl₂O₂ ber. C 39.37 H 4.41 Cl 38.74
(183.0) gef. 39.32 4.08 38.89

Diese Herstellungsmethode für β -Chloro- und β,β -Dichlorovinylcarbonyl-Verbindungen stellt eine günstige Alternative zu bekannten Synthesen für diese Verbindungsklasse dar^{4,6,8}. Bisher sind nur Oxidationen von Benzyl-ethern zu Benzaldehyd mit Sauerstoff⁹, Chlor¹⁰ und *N*-Bromosuccinimid¹¹ sowie Oxidationen von Allyl-ethern mit Sauerstoff¹² bekannt. Die zur Herstellung der Allyl-ether 1 benötigten Chloroallyl-chloride sind leicht und in guten Ausbeuten aus α,β -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen¹³ oder durch Chlorierung tertiärer Olefine¹⁴ erhältlich.

3,3-Dichloro-2-methylpropenal (2), 3-Chloro-2-alkenale (4, R³ = H) und 2-Chloro-1-alkenyl-ketone (4, R³ = CH₃); allgemeine Arbeitsvorschriften:

Methode A: Zu der Lösung eines chlorierten Allyl-ethers 1 (0.5 mol) in Methanol (500 ml) bzw. Dioxan/Wasser (450 ml/150 ml) gibt man *N*-Bromosuccinimid (17.9 g, 0.1 mol) und rührt das Gemisch 20 min. Der Beginn der Reaktion zeigt sich an durch eine intensive Rotfärbung der Lösung und Temperaturanstieg auf 30–40°C. Nun fügt man weiteres *N*-Bromosuccinimid (89.5 g, 0.5 mol) portionsweise so zu, daß die Temperatur 40°C nicht übersteigt, und rührt dann noch 2 h. Die Reaktionsmischung wird in Wasser (1000 ml) gegeben und mit Dichloromethan (4 × 100 ml) extrahiert, die organische Phase mit Natrium-hydrogensulfid-Lösung (80 ml) und Wasser (4 × 100 ml) gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Methode B: Die Lösung eines Allyl-ethers 3 (0.5 mol) in absolutem Tetrachloromethan (400 ml) wird auf 40–50°C erwärmt. Hierzu gibt man unter kräftigem Rühren portionsweise *N*-Bromosuccinimid (107.4 g, 0.6 mol) und kocht das Gemisch dann noch 2 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird das Succinimid abgesaugt, die organische Phase mit gesättigter Natrium-hydrogensulfid-Lösung (80 ml) und Wasser (4 × 100 ml) gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Eingang: 19. September 1980
(geänderte Fassung: 1. Dezember 1980)

* Korrespondenz-Adresse.

¹ K. Schulze, M. Rentsch, G. Haufe, *Z. Chem.* **20**, 209 (1980).

² T. Welsch, W. Engewald, C. Klaucke, *Chromatographia* **10**, 22 (1977).

³ K. Grob, G. Grob, K. Grob, *J. High-Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* **2**, 31 (1979); *C. A.* **90**, 132350 (1979).

⁴ D. G. Kundiger, G. F. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5988 (1958).

⁵ Z. Arnold, J. Žemlička, *Proc. Chem. Soc. London* **1958**, 227.

⁶ C. C. Price, J. A. Papallardo, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2613 (1950).

⁷ Z. Arnold, J. Žemlička, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **24**, 2385 (1959).

⁸ Z. Arnold, J. Žemlička, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **24**, 2378 (1959).

⁹ G. A. Russell, R. C. Williamson, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2357 (1964).

¹⁰ F. Sintonis, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **161**, 329 (1872).

¹¹ R. E. Lovins, L. J. Andrews, R. M. Keefer, *J. Org. Chem.* **30**, 1577 (1965).

¹² W. B. Converse, *U. S. Patent* 2309576 (1941), Shell Development Co.; *C. A.* **37**, 3767 (1943).

¹³ L. J. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 2584 (1946).

¹⁴ K. Schulze, M. Mühlstädt, J. Körner, W. Dietrich, E. M. Dietrich, G. Winkler, *DDR-Patent* 106345 (1974); *C. A.* **81**, 151513 (1974).