

DIE RICHTUNG DER DICHLORCARBENADDITION AN KONJUGIERTE ENINE⁺)

Eckehard V. Dehmlow

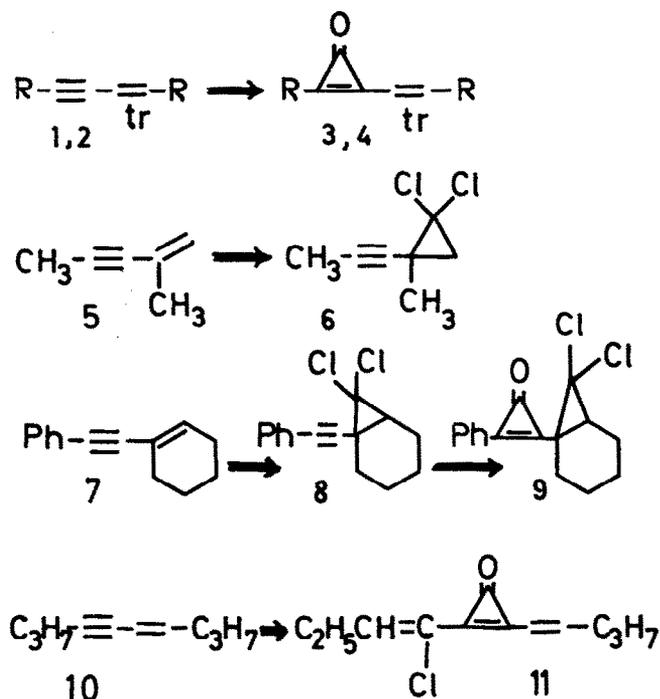
Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin

(Received 1 June 1966)

Verstreute Literaturangaben¹⁻³⁾ führten zu der allgemein akzeptierten Annahme, daß die Addition von Dichlorcarben (oder seinem Äquivalent) an Enine nur an der Doppelbindung erfolgt. Vor einem Jahr konnten wir zeigen, daß bei manchen Verbindungen dieses Typs Anlagerung an die Dreifachbindung erfolgt⁴⁾. Es hat sich nun herausgestellt, daß die Hauptrichtung der Dichlorcarbenaddition von der Struktur des Enins abhängt. Verbindungen mit endständigem Acetylen zeigen jedoch unter unseren Bedingungen keine Cyclopropenonbildung^{vgl. 1)}.

Wir haben die Enine jeweils mit einem zehnfachen Überschuß an K-tert.-Butylat und Chloroform umgesetzt und dann mit Wasser aufgearbeitet. Dabei geben trans-(1), R=Phenyl, und trans-(2), R=tert.-Butyl, Phenyl-trans- β -styrylcyclopropenon^{†)} (3, F. 98 - 99°, λ max 322 m μ , ϵ 36700 in Äther) bzw. 1-tert.-Butyl-2-[3.3'-dimethylbuten(2')-yl(2')]-cyclopropenon^{†)} (4, F. 55°, λ max 239 m μ , ϵ 17000 in Äther) in 10 - 20-proz. Ausbeute. In beiden Fällen werden mehrere nicht identifizierte Nebenprodukte gebildet. Die Produkte der Anlagerung an die Doppelbindung waren bisher nicht von den zurückerhaltenen Ausgangsverbindungen zu trennen. Bei verschiedenen, nicht streng reproduzierbaren Ansätzen lag ihre durch Gaschromatographie und Cl-

Analyse bestimmte Menge bei ca. 1/4 der (3)- und (4)-Ausbeuten. Das verzweigte Enin (5) liefert in Übereinstimmung mit der Literatur²⁾ ca. 70 % 1.1-Dichlor-2-methyl-2-propinylcyclopropan (6) und nur Spuren (< 1 %) Cyclopropenon. Dagegen gibt (7) sofort ein 4 : 1-Gemisch des Dichlorcyclopropans (8) [Kp._{0.1} 140 - 150° (Badtemperatur), n_D^{20} 1.6091, 64 % Ausbeute] und des Produktes (9) [F. 122°, 16 %, λ_{\max} 264 m μ , ϵ 15000], bei dem Addition an beide Mehrfachbindungen erfolgt ist. Die nähere Untersuchung zeigt jedoch, daß (9) aus (8) entstanden ist, so daß auch hier nur die Addition an die Doppelbindung zum Zuge kommt. trans-Decenin (10) schließlich führt zu dem doppelt ungesättigten Cyclopropenon (11) als Hauptprodukt. Die Struktur von (11) [Kp._{0.1} 150 - 160° Badtemp.] folgt aus der Ozonolyse zu Propion- und Butyraldehyd, dem UV-Spektrum (λ_{\max} 281 und 272 m μ , ϵ 27000 und 26000) und dem olefinischen Bereich des NMR-Spektrums [Doublett mit schwacher allyl. Triplettaufspaltung 3.72 τ (15 Hz), Doppeltriplett 3.09 τ (15 u. 6.5 Hz), Triplett 3.27 τ (7.2 Hz); je 1 H]. Ein zweites, offenbar isomeres Cyclopropenon (UV 284, 274 m μ) wurde nicht rein erhalten. Wieder scheint die Addition an die Doppelbindung eine untergeordnete Rolle zu spielen. Die Bildung von (11) ist völlig analog der Entstehung von Phenyl-[1-Chlorpropen(1)-yl]-cyclopropenon aus 1-Phenylbutin(1), die von uns vor kurzem beobachtet wurde⁵⁾.



Zusammenfassend kann festgestellt werden: Die Additionsrichtung hängt von der relativen Elektronendichteverteilung im Enin ab. Verzweigte Verbindungen geben vorwiegend Dichlorcyclopropane in guter Ausbeute. Unverzweigte Enine sind stark desaktiviert und liefern überwiegend Cyclopropenone, allerdings in relativ schlechter Ausbeute. Wir beabsichtigen, durch Konkurrenzversuche näheren Aufschluß über die unterschiedlichen Reaktivitäten zu erlangen.

Ich danke Herrn Professor Dr. F. Bohlmann für stetige Förderung und Herrn H.-P. Joswig für experimentelle Mitarbeit.

- +) Teil eines am 27.4.1966 auf der Westdeutschen Chemie-
dozententagung in Würzburg gehaltenen Vortrages.

- ‡) Alle Cyclopropenone zeigten die charakteristischen IR-
Banden bei 1845 - 60 und 1630 - 50 cm^{-1} . Sie wurden
durch Analyse und NMR-Spektrum (Varian A 60, TMS als
innerer Standard) charakterisiert.

- 1) L. Vo-Quang, P. Cadiot, C.R. hebd. Séances Acad. Sci.
252, 3827 [1961], Bull. Soc. Chim. France 1518 [1965]
- 2) I.A. D'yakonov, L.P. Danilkina, Zhur. Obshch. Khim.
32.1008 [1962], 34.738 [1964]
- 3) D'yakonov et al. Zhur. Org. Khim. No. 1. 465 [1965],
Zhur. Obshch. khim. 30, 3503 [1960]
- 4) E.V. Dehmlow, diese Zeitschrift No. 27, 2317 [1965]
- 5) E.V. Dehmlow, diese Zeitschrift No. 45, 4003 [1965]