

## Zur Chemie der Mucohalogensäuren; 6. Mitteilung.<sup>1</sup> Eine einfache Synthese von (*Z*)- $\alpha,\beta$ -Dihalogencrolein

Wolfram Duczak, Klaus Jähnisch\*

Zentralinstitut für Organische Chemie, Rudower Chaussee 5, D(O)-1199 Berlin-Adlershof, Germany

Received 1 October 1991; revised 13 January 1992

### Chemistry of Mucohalic Acids; Part 6. A Convenient Synthesis of (*Z*)- $\alpha,\beta$ -Dihaloacrolein

(*Z*)-2,3-Dihaloacroleins **2a,b** have been prepared by decarboxylation of mucohalic acids [(*Z*)-2,3-dihalo-4-oxo-2-butenoic acids] **1a,b**.

Während  $\beta$ -Halogenacroleine<sup>2</sup> als vielseitig verwendbare Synthesebausteine in der organischen Synthese genutzt werden, gibt es kaum Untersuchungen zur Chemie der

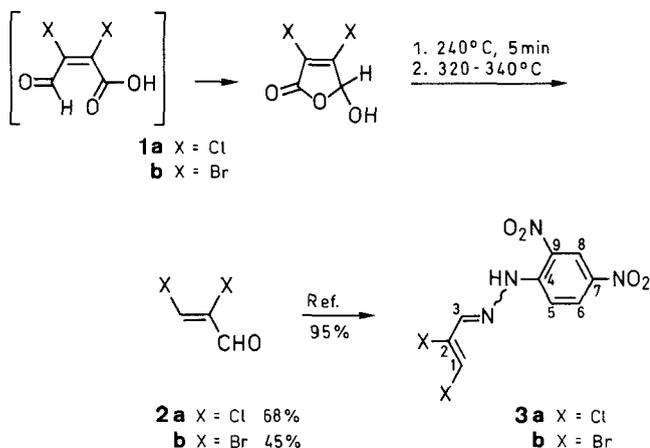
$\alpha,\beta$ -Dihalogencroleine. Grund scheint die schwere Zugänglichkeit dieser Verbindungen zu sein. Zwar sind einige Synthesemethoden für diese Substanzklasse bekannt, jedoch weist jedes dieser Verfahren einen der folgenden Nachteile auf:

– schwer zugängliche Ausgangsstoffe<sup>3</sup>, z. B. Propargylaldehyd

- mehrstufige Synthesen mit hohem experimentellen Aufwand<sup>4-6</sup>
- geringe Ausbeuten und Bildung unerwünschter Nebenprodukte<sup>4-7</sup>

Wir berichten hier über eine einfache Synthese der (*Z*)- $\alpha,\beta$ -Dihalogenacroleine **2a,b** durch Decarboxylierung von Mucohalogensäuren [(*Z*)-2,3-Dihalogen-4-oxo-2-butensäuren] **1a,b**. Die Ausgangsmaterialien sind kommerziell zugänglich (Mucochlorsäure **1a**) bzw. durch bekannte Verfahren leicht herstellbar (Mucobromsäure **1b**).<sup>8</sup>

Man gibt Mucohalogensäure **1a** bzw. **1b** in eine Destillationsapparatur und erhitzt unter Ausschluß von Feuchtigkeit auf 240–250°C (Metallbad). Nach Beendigung der Decarboxylierung (etwa 5 Minuten) erhöht man die Badtemperatur auf 320–340°C und destilliert die Acroleine **2a** bzw. **2b** über eine Vigreux-Kolonnen (Länge 20 cm) ab. Eine Destillation im Vakuum bringt kaum Vorteile, da unter diesen Bedingungen größere Mengen nicht umgesetzter Mucohalogensäuren im Destillat nachweisbar sind. Die Ausbeute beträgt 68% für **2a**, bzw. 45% für **2b**. Im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C NMR-Spektrum des Acroleins **2a** findet man bis zu 5% Mucochlorsäure **1a**. Das Dibromacrolein **2b** neigt zur Verharzung und konnte deshalb spektroskopisch nicht charakterisiert werden. Daher wurden **2a,b** in die 2,4-Dinitrophenylhydrazone **3a,b** überführt. Man erhält **3a** und **3b** in 95%-iger Ausbeute.



Die Zuordnung der Konfiguration erfolgte durch Bestimmung der Kopplungskonstanten im gekoppelten <sup>13</sup>C NMR-Spektrum am Beispiel von **3a**. Der Vergleich der Kopplung <sup>3</sup>J<sub>C-3/1-H</sub> von 3 Hz bzw. <sup>2</sup>J<sub>C-2/1-H</sub> von 12 Hz mit denen in der Literatur für vergleichbare Verbindungen beschriebenen Werten<sup>6</sup> beweist die *Z*-Konfiguration der Acroleine **2a,b**.

Die Aufnahme der <sup>1</sup>H NMR-Spektren erfolgte mit dem 80 MHz Tesla BS 587.4, die der <sup>13</sup>C NMR-Spektren mit dem 20 MHz Varian CFT 20. Me<sub>3</sub>SiOSiMe<sub>3</sub> diente als innerer Standard ( $\delta$  in ppm). Die Elektronenstoß-induzierten Massenspektren wurden am GC/MS-Datensystem HP 5985 B aufgenommen. IR-Spektren wurden mit dem Specord 75 IR-Spektrophotometer (Carl Zeiss, Jena) aufgezeichnet. Für die Elementaranalysen wurde der Elemental analyzer-mod 1106 (CARLO ERBA) verwendet.

#### (*Z*)-2,3-Dihalogenpropenal **2a,b**; allgemeine Arbeitsvorschrift.

In einer Destillationsapparatur mit Vigreux-Kolonnen (20 cm) erhitzt man 29.6 mmol der entsprechenden Mucohalogensäure **1a** bzw. **1b** unter Ausschluß von Feuchtigkeit 5 min auf 240–250°C (Metallbad). Man erhöht anschließend die Badtemperatur auf 320–340°C und destilliert **2a** bzw. **2b** ab. Ausbeute: **2a** 2.5 g (68%), **2b** 2.8 g (45%).

#### (*Z*)-2,3-Dichlorpropenal (**2a**):

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 9.42 (s, 1 H, 3-H), 7.52 (s, 1 H, 1-H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 183.2 (C-3), 140.4 (C-1), 137.5 (C-2).

(*Z*)-2,3-Dichlorpropenal-2,4-dinitrophenylhydrazone (**3a**): Ausbeute 5.7 g (95%); mp 238–240°C (DMF/H<sub>2</sub>O)

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> ber. C 35.43 H 1.98 N 18.36 Cl 23.24 (305.1) gef. 35.51 2.16 18.55 22.95

MS:  $m/z$  = 304 (M).

IR (KBr):  $\nu$  = 1580 (C=C), 1610 (C=N), 3410 cm<sup>-1</sup> (NH).

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.53 (s, 1 H, 1-H), 7.83 (d,  $J$  = 9.6 Hz, 1 H, 5-H), 8.36 (dd,  $J$  = 9.6 Hz,  $J$  = 2.8 Hz, 1 H, 6-H), 8.51 (s, 1 H, 3-H), 8.78 (d,  $J$  = 2.8 Hz, 1 H, 8-H), 11.62 (s, 1 H, NH).

<sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 127.9 (C-1), 132.1 (C-2), 143.7 (C-3), 116.8, 122.9, 130.1, 130.3, 137.9, 144.4 (C<sub>arom</sub>), <sup>1</sup>J<sub>C-1/1-H</sub> = 198 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C-2/1-H</sub> = 12 Hz, <sup>3</sup>J<sub>C-3/1-H</sub> = 3 Hz.

(*Z*)-2,3-Dibrompropenal-2,4-dinitrophenylhydrazone (**3b**): Ausbeute 4.9 g (95%); mp 209–211°C (DMF/H<sub>2</sub>O)

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> ber. C 27.43 H 1.54 N 14.22 Cl 40.56 (394.0) gef. 27.54 1.73 13.93 40.27

MS:  $m/z$  = 394 (M + 2).

IR (KBr):  $\nu$  = 1590 (C=C), 1605 (C=N), 3260 cm<sup>-1</sup> (NH).

<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.87 (d,  $J$  = 9.5 Hz, 1 H, 5-H), 8.04 (s, 1 H, 1-H), 8.41 (dd,  $J$  = 9.5 Hz,  $J$  = 2.6 Hz, 1 H, 6-H), 8.47 (s, 1 H, 3-H), 8.80 (d,  $J$  = 2.6 Hz, 1 H, 8-H), 11.76 (s, 1 H, NH).

<sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 122.5 (C-1), 127.6 (C-2), 145.6 (C-3), 116.8, 123.0, 130.1, 130.4, 137.9, 144.5 (C<sub>arom</sub>).

- (1) 5. Mitteilung: Jähnisch, K.; Ambrosi, H.-D. *J. Prakt. Chem.* **1990**, 332, 233.
- (2) Pulst, M.; Weissenfels, M. *Z. Chem.* **1976**, 16, 337.
- (3) Wille, F.; Schwab, W. *Z. Naturforsch., Teil B* **1977**, 32B, 733.
- (4) Toley, S. W.; West, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 2478.
- (5) Annenkova, V. Z.; Ugryumova, G. S. *Zh. Org. Khim.* **1970**, 6, 232.
- (6) Roedig, A.; Göpfert, H.; Scheutzwow, D. *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 194.
- (7) Ruzo, L. O.; Casida, J. E. *J. Agric. Food Chem.* **1985**, 33, 272.
- (8) Taylor, G. A.; *Org. Synth. Coll. Vol.* **4**, **1963**, 688.