

KURT BODENDORF und RUDOLF MAYER *)

Über die Darstellung und Fragmentierung von β -Chlor-acroleinen

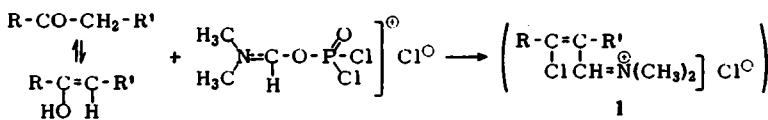
Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe
(Eingegangen am 10. April 1965)

Darstellung und Eigenschaften einiger β -Alkyl- und β -Aryl- β -chlor-acroleine und Versuche zur Fragmentierung zu Acetylenderivaten unter verschiedenen Bedingungen werden beschrieben.

In einer kurzen Mitteilung¹⁾ berichteten wir über die Darstellung von Acetylenderivaten durch Fragmentierung von β -Chlor-acroleinen, die nach Arnold und Zemlicka²⁾ aus Ketonen mit dem Vilsmeier-Reagens³⁾ leicht zugänglich sind, aber auch aus Acetylenderivaten mit dem gleichen Reagens erhalten wurden⁴⁾. Die Untersuchungen wurden in größerem Rahmen fortgesetzt, um die Grenzen der Methode abzustecken.

Tab. I gibt eine Übersicht über die eingesetzten Ketone und die daraus erhaltenen β -Chlor-aldehyde. In einigen Fällen konnten auch die als Zwischenprodukte auftretenden Dimethylimoniumchloride isoliert werden.

Zur Reaktion läßt man das flüssige Keton in einen Überschuß an Vilsmeier-Reagens eintropfen. Bei festen Ketonen verwendet man gegebenenfalls eine Lösung in Dimethylformamid. Dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch und nimmt eine dunkelrote Farbe an. Durch entsprechende Kühlung hält man unterhalb 60°. Nach einigen Stunden ist die Reaktion beendet. Das Imoniumchlorid (1) konnte bei keiner der aliphatischen Verbindungen als Zwischenprodukt isoliert werden, wie es bei einigen aromatischen der Fall war.



Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen, wodurch zunächst unverbrauchtes Vilsmeier-Reagens zersetzt wird. Da in dieser stark sauren Lösung die Verbindungen 1 noch einige Zeit beständig sind, läßt sich nicht umgesetztes Ausgangsketon durch Ausäthern entfernen. Zur Hydrolyse gibt man so viel festes Natriumacetat zu, bis die Lösung nur noch schwach sauer (pH 6) reagiert. Dabei entstehen die gewünschten Chloraldehyde (2).

Die aliphatischen β -Chlor-aldehyde sind farblose, destillierbare Flüssigkeiten von stechendem Geruch, die sich nach kürzerer oder längerer Zeit spontan zersetzen. Dieser Vorgang vollzieht sich unter HCl-Entwicklung und Verharzung des Zerset-

*) Auszug aus der Dissertation. R. Mayer, Techn. Hochschule Karlsruhe 1964.

1) K. Bodendorf und P. Kloss, Angew. Chem. 75, 139 (1963); Angew. chem. internat. Edit. 2, 98 (1963).

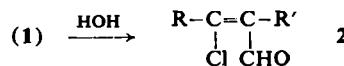
2) Z. Arnold und J. Zemlicka, Proc. chem. Soc. [London] 7, 227 (1958).

3) A. Vilsmeier und A. Haack, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 119 (1927).

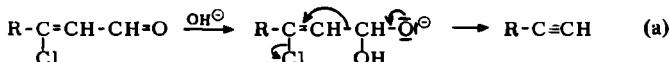
4) W. Ziegenbein und H. Franke, Angew. Chem. 71, 573 (1959).

zungsproduktes. Die Chloraldehyde **2a** und **2d** zersetzen sich bereits innerhalb von wenigen Stunden. Die anderen sind im Kühlschrank und in Polyäthylenflaschen (Alkali abgebendes Glas beschleunigt die Zersetzung) einige Wochen haltbar. Von den aromatischen Chloraldehyden ist **2n** leicht zersetzblich, die übrigen sind relativ stabil.

Tab. 1. Aus Ketonen über die nicht isolierten Zwischenstufen **1** erhaltene β -Chlor-aldehyde **2**



| Ausgangsketon | R | Chloraldehyd 2 | R' | % Ausb. | Sdp./Torr | Schmp. | Imonium-chlorid Schmp. |
|-------------------------------------|--------------------------|------------------------------------|--------------------------|-------------------|---------------------|---------|------------------------|
| <chem>CC(=O)C</chem> | <chem>CH3</chem> | <chem>CC(=O)C</chem> | <chem>H</chem> | (2a) | 32 | 50°/26 | — |
| <chem>CC(=O)CH2CH3</chem> | <chem>CH3</chem> | <chem>CC(=O)CH2CH3</chem> | <chem>CH3</chem> | (2b) | 78 | 54°/23 | — |
| <chem>CC(=O)CH(CH3)2</chem> | <chem>CH(CH3)2</chem> | <chem>CC(=O)CH(CH3)2</chem> | <chem>H</chem> | 148 ^a | 80°/50 ^a | — | — |
| <chem>CC(=O)C(CH3)3</chem> | <chem>C(CH3)3</chem> | <chem>CC(=O)C(CH3)3</chem> | <chem>H</chem> | (2c) | 51 | 63°/14 | — |
| <chem>CC(=O)CH2CH2CH(CH3)2</chem> | <chem>CH3</chem> | <chem>CC(=O)CH2CH2CH(CH3)2</chem> | <chem>CH(CH3)2</chem> | (2d) | 20 | 70°/15 | — |
| <chem>CC(=O)[CH2]2CH3</chem> | <chem>CH3</chem> | <chem>CC(=O)[CH2]2CH3</chem> | <chem>CH2-CH3</chem> | (2e) | 59 | 60°/15 | — |
| <chem>CC(=O)[CH2]4CH3</chem> | <chem>CH3</chem> | <chem>CC(=O)[CH2]4CH3</chem> | <chem>-[CH2]3-CH3</chem> | (2f) | 61 | 87°/15 | — |
| <chem>CC(=O)[CH2]6CH3</chem> | <chem>CH3</chem> | <chem>CC(=O)[CH2]6CH3</chem> | <chem>-[CH2]5-CH3</chem> | (2g) | 65 | 88°/0,2 | — |
| | <chem>CH3O</chem> | | <chem>H</chem> | (2h) | 45 | — | 123–124° 178–180° |
| | <chem>CH3O</chem> | | <chem>CH3</chem> | (2i) | 56 | — | 62° |
| | <chem>CH3O</chem> | | <chem>CH3O</chem> | (2j) | 56 | — | 62° 170° |
| | | | <chem>H</chem> | (2k) ^b | 56 | — | 62° 170° |
| | | | <chem>H</chem> | (2l) | 71 | — | 77° 180° |
| <chem>(p)O2N-C6H4-CO-CH3</chem> | <chem>(p)O2N-C6H4</chem> | <chem>(p)O2N-C6H4-CO-CH3</chem> | <chem>H</chem> | (2m) | 43 | — | 83–84° |
| <chem>(m)O2N-C6H4-CO-CH2CH3</chem> | <chem>(m)O2N-C6H4</chem> | <chem>(m)O2N-C6H4-CO-CH2CH3</chem> | <chem>CH3</chem> | (2n) | 11 | — | 56–57° |
| | | | <chem>H</chem> | (2o) | 73 | — | 151–152° |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | (2p) | 75 | — | 149–151° |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| | <chem>H3C</chem> | | <chem>H3C</chem> | | | | — |
| <img alt="Chemical structure of 2-(| | | | | | | |



weniger rotbraune Farbe annimmt. Der Reaktionsverlauf läßt sich an Hand des Verbrauchs an Alkali oder durch Bestimmung der freiwerdenden Chlor-Ionen quantitativ verfolgen.

Von den aliphatischen Chloraldehyden war nur **2c** zum Acetylenderivat (tert.-Butyl-acetylen) fragmentierbar. Die anderen gaben in *Dioxan* teils die Ausgangsketone zurück (**2f** und **2g**), teils trat Verharzung ein (**2a** und **2d**); **2b** und **2e** reagierten nicht und wurden in der Hauptmenge unverändert zurückgewonnen.

In *Methanol* war wieder nur **2c** fragmentierbar. **2a**, **b**, **e**, **f** und **g** gaben destillierbare Flüssigkeiten, die unzweifelhaft keine Acetylenderivate waren, im IR-Spektrum keine Carbonylbande aufwiesen und auch mit Carbonylreagentien nicht reagierten, jedoch mit verd. Mineralsäuren die eingesetzten Chloraldehyde ergaben. Es kann sich demnach nur um die Dimethylacetale der Chloraldehyde handeln:

| | aus | 2a | 2b | 2e | 2f | 2g |
|--------------|-----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Sdp./15 Torr | | 54° | 62° | 74° | 96° | 115° |
| % Ausb. | | 67 | 55 | 34 | 44 | 46 |

Daß unter diesen Bedingungen tatsächlich Acetale entstehen, wurde bei dem aromatischen Aldehyd **2m** mit Sicherheit nachgewiesen, da dieser ein kristallisierbares Acetal vom Schmp. 57° ergab.

Die Fragmentierung der aromatischen Chloraldehyde **2h**–**p** ist in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2. Fragmentierung der aromatischen Chloraldehyde **2h**–**p**

| Verbin- dung | in Dioxan | | in Methanol | | Sdp./Torr | Schmp. |
|-----------------|---------------------------|---------------------------|-------------|----------|-----------|----------|
| | % Äthinaly- verbinding | % Äthinaly- verbinding | % Acetal | % Acetal | | |
| 2h | 86 ¹⁾ | 65 | — | — | | 71° |
| 2i | — | — | 54 | — | 123°/0.1 | |
| 2j | 52 ⁵⁾ | — | 85 | — | 145°/0.2 | |
| 2l | 76 ⁶⁾ | 78 | — | — | | 152° |
| 2m | — | — | 51 | — | | 57° |
| 2n | 87 ⁷⁾ | 70 | — | — | 47°/15 | |
| 2o | 86 | — | — | — | | 167–168° |
| 2p | 75 | — | — | — | | 151–152° |

Nach den vorliegenden Erfahrungen läßt sich zusammenfassend sagen, daß nur solche Chloracroleinderivate fragmentierbar sind, die am α-C-Atom ein H-Atom tragen (eine Ausnahme macht aus noch nicht geklärten Gründen **2p**); in β-Stellung muß Aryl oder tert.-Butyl stehen. Als Lösungsmittel ist grundsätzlich *Dioxan* vorzuziehen, nur in Ausnahmefällen wird man *Methanol* einsetzen, wobei man Gefahr läuft, statt oder neben der Fragmentierung die Acetale der Chloraldehyde zu erhalten.

Dem Fonds der Chemischen Industrie haben wir für Unterstützung zu danken.

5) *M. J.-A. Leroy*, Bull. Soc. chim. France [3], 7, 648 (1892).

6) *V. B. Drewson*, Liebigs Ann. Chem. 212, 158 (1882).

7) *A. Vaitiekunas* und *F. F. Nord*, J. org. Chemistry 19, 902 (1954).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der aliphatischen Chloraldehyde 2a–g

1.0 Mol Keton wird unter Rühren in das aus 2.5 Mol $POCl_3$ und 3.0 Mol *Dimethylformamid* (DMF) bereitete Vilsmeier-Reagens bei Raumtemperatur eingetropft. Sobald die exotherme Reaktion einsetzt, wird das Reaktionsgemisch durch Kühlung auf etwa 60° gehalten. Nach 3–4 Stdn. wird der rotbraune Komplex auf etwa 3 kg Eis gegossen und ausgeäthert, um nicht umgesetztes Keton zu entfernen. Darauf versetzt man mit festem Natriumacetat, bis die Lösung nur noch schwach sauer reagiert, äthert den entstandenen *Chloraldehyd* aus und wäscht den Äther mit $NaHCO_3$ -Lösung sowie mit Wasser. Der über $CaCl_2$ getrocknete Äther wird abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Siedepunkte s. Tab. 1.

Semicarbazon von β -Chlor-a-methyl-crotonaldehyd (2b): Zu einer methanol. Lösung des *Chloraldehyds* wurde eine währ. Lösung gleicher Teile *Semicarbazid-hydrochlorid* und Natriumacetat gegeben und kurz aufgekocht. Beim Abkühlen kristallisierte das *Semicarbazon* aus. Aus Methanol/Wasser (1:1) Schmp. 217°.

$C_6H_{10}ClN_3O$ (175.6) Ber. C 41.04 H 5.74 N 23.94 Gef. C 41.68 H 5.69 N 23.02

Chlorformylierung von Methyl-isopropyl-keton: Der Arbeitsgang war zunächst der gleiche wie oben. Während sich normalerweise die mit festem Natriumacetat versetzte Lösung wegen der entzogenen Lösungswärme abkühlte, trat hier eine Erwärmung auf etwa 50° auf. Gleichzeitig fiel ein NaCl-Niederschlag aus. Die entstandene *Hydroxymethylenverbindung* wurde ausgeäthert. Der Äther durfte aber nicht mit Wasser gewaschen werden, da das Produkt wasserlöslich ist. Getrocknet wurde über K_2CO_3 , das auch im Äther noch vorhandene Säure bindet. Den Äther-Rückstand fraktionierte man wie oben. Ausb. 14%, Sdp.₅₀ 80°. Die sowohl mit Äther als auch mit Wasser mischbare Flüssigkeit gab mit $FeCl_3$ eine Rotfärbung.

Semicarbazon von β -Chlor- β -tert.-butyl-acrolein (2c): Darstellung wie bei 2b. Schmp. 216° (Zers.).

$C_8H_{14}ClN_3O$ (203.7) Ber. C 47.18 H 6.93 N 20.63 Gef. C 47.32 H 6.78 N 19.59

Semicarbazon von β -Chlor-a-äthyl-crotonaldehyd (2e): Darstellung wie bei 2b. Schmp. 206°.

$C_7H_{12}ClN_3O$ (189.6) Ber. C 44.32 H 6.38 N 22.15 Gef. C 44.28 H 6.81 N 21.86

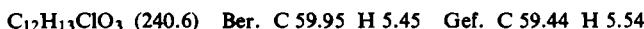
Darstellung der aromatischen Chloraldehyde 2h–p

β -Chlor-3,4-dimethoxy-zimtaldehyd (2h)

Imoniumchlorid (entspr. 1): 18 g 3,4-Dimethoxy-acetophenon (Acetoveratron) (0.10 Mol) wurden unter Rühren und Kühlen zu dem aus 20 g $POCl_3$ (0.13 Mol) und 20 ccm DMF bereiteten Vilsmeier-Reagens gegeben. Nach Wegnahme des Kühlbades stieg die Temperatur des Reaktionsgemisches auf etwa 60°. Durch erneute Kühlung wurde dafür gesorgt, daß diese Temperatur nicht überschritten wurde. Nach 3–4 Stdn. war die Reaktion beendet. Die entstandene braune, zähflüssige, aber klare Lösung wurde über Nacht stehengelassen, dann der inzwischen ausgefallene Kristallbrei mit absol. THF durchgerührt und abgesaugt. Ausb. 17.5 g (60%). Die gelben hygrokopischen Nadeln schmolzen aus absol. Äthanol bei 178 bis 180°.

Die währ. Lösung von 17.5 g des *Imoniumchlorids* wurde unter Rühren in einen Überschuß an konz. Natriumacetat-Lösung getropft. Nach etwa 30 Min. wurde der ausgefallene *Chloraldehyd* abgesaugt und aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 10 g (45%, bez. auf Acetoveratron). Schmp. 123–124°, gelbe Nadeln, schwer löslich in Äther und Kohlenwasserstoffen, löslich in Essigester. IR (KBr): 1659/cm (C=O).

β -Chlor-3,4-dimethoxy- α -methyl-zimtaldehyd (2i): 20 g 3,4-Dimethoxypropiophenon (Propioveraton) (0.10 Mol) wurden unter Rühren in das aus 20 g $POCl_3$ (0.13 Mol) und 20 ccm DMF bereitete Vilsmeier-Reagens eingetragen und das Reaktionsgemisch auf 60° erwärmt, wobei alles in Lösung ging. Unter Rotfärbung der Lösung setzte nun eine exotherme Reaktion ein. Durch Kühlung wurde die Temperatur unterhalb von 60° gehalten. Nach 3–4 Stdn. zersetze man mit etwa 200 ccm eiskaltem Wasser. Der zunächst schmierig ausfallende Niederschlag begann nach Reiben mit einem Glassstab zu kristallisieren. Aus Petroläther/Iso-propylalkohol (3:1) farblose Nadeln, Schmp. 62°, Ausb. 13.5 g (56%). IR(KBr): 1670/cm (C=O).



Phenylhydrazon: Der geschmolzene Chloraldehyd gab mit Phenylhydrazin einen farblosen Niederschlag; aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 157° (Zers.).



β -Chlor- β -[β -naphthyl]-acrolein (2j)

Imoniumchlorid (entspr. 1): Das aus 50 g $POCl_3$ (0.33 Mol) und 40 ccm DMF bereitete Vilsmeier-Reagens wurde langsam in eine Lösung von 43 g β -Acetyl-naphthalin (0.25 Mol) in 40 ccm DMF getropft. Bald fiel ein gelber kristalliner Niederschlag aus, der nach etwa 2 Stdn. mit THF durchgerührt und abgesaugt wurde. Gelbrote Kristalle (aus Methanol) vom Schmp. 170°, schwer löslich in Wasser. Ausb. 60 g (86%).

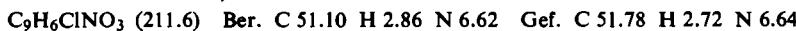
5.0 g **Imoniumchlorid** (18 mMol) wurden in etwa 100 ccm gesätt. Natriumacetat-Lösung bei 30–40° etwa 1 Stde. gerührt. Der gebildete Chloraldehyd wurde abgesaugt und aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 2.5 g (65% oder bez. auf β -Acetyl-naphthalin 56%), Schmp. 62°, blaßgelbe Nadeln. IR (KBr): 1658/cm (C=O).



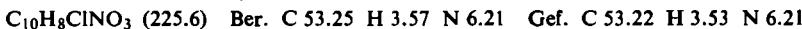
β -Chlor-p-nitro-zimtaldehyd (2l)

Imoniumchlorid (entspr. 1): Das aus 23 g $POCl_3$ (0.15 Mol) und 20 ccm DMF bereitete Vilsmeier-Reagens wurde mit einer Lösung von 16.5 g p-Nitro-acetophenon in 20 ccm DMF vereinigt. Nach kurzem Erwärmen auf 60° fiel ein gelber kristalliner Niederschlag aus, der nach etwa 2 Stdn. mit absol. THF durchgerührt und abgesaugt wurde. Aus absol. Methanol Ausb. 23 g (83%), Schmp. 180°, gelbe Nadeln, löslich in Wasser unter Hydrolyse.

Aus der währ. Lösung von 20 g **Imoniumchlorid** (70 mMol) fiel in wenigen Min. ein Niederschlag aus, der abgesaugt und aus Isopropylalkohol umkristallisiert wurde. Ausb. 13 g (85% oder bez. auf p-Nitro-acetophenon 71%), Schmp. 77°, blaßgelbe Nadeln, schwer löslich in Äther. IR (KBr): 1667/cm (C=O).



β -Chlor-m-nitro- α -methyl-zimtaldehyd (2m): Das aus 20 g $POCl_3$ (0.13 Mol) und 15 ccm DMF bereitete Vilsmeier-Reagens wurde mit einer Lösung von 15 g m-Nitro-propiophenon (85 mMol) in 15 ccm DMF kurz auf 100–110° erhitzt und über Nacht stehengelassen. Dann wurde unter Kühlen mit der doppelten Menge Wasser versetzt, der Niederschlag abgesaugt und aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 8.0 g (43%), Schmp. 83–84°, farblose Nadeln. IR (KBr): 1660/cm (C=O).



β -Chlor- β -[thienyl-(2)]-acrolein (2n): Das aus 194 g $POCl_3$ (1.25 Mol) und 110 ccm DMF bereitete Vilsmeier-Reagens wurde mit 63 g 2-Acetyl-thiophen (0.50 Mol) vereinigt. Die sich langsam erwärmende Mischung wurde so gekühlt, daß die Temperatur nicht über 60° anstieg.

Nach 3—4 Stdn. wurde das inzwischen dunkelbraun und zähflüssig gewordene Reaktionsprodukt auf viel Eis (etwa 3 kg) gegossen und bis zur nur noch schwach sauren Reaktion mit Natriumacetat versetzt. Dabei fiel ein gelber kristalliner Niederschlag aus, der abgesaugt und aus Petroläther umkristallisiert wurde. Ausb. 9 g (11%). (Der Rest war schwarzer, schmieriger Rückstand.) Schmp. 55—57°, gelbe Nadeln, die sich innerhalb weniger Stdn. zu einer braunen klebrigen Masse zersetzen.

Nebenprodukt: Aus dem oben genannten Rückstand konnten mit siedendem Essigester blaßgelbe Prismen vom Schmp. 180—181° isoliert werden, die aber nicht weiter untersucht wurden.

β -Chlor- β -[5-oxo-2,3-dimethyl-1-phenyl- Δ^3 -pyrazolinyl-(4)]-acrolein (2o) *)

Imoniumchlorid (entspr. 1): Das aus 23 g (0.15 Mol) $POCl_3$ und 20 ccm DMF bereitete Vilsmeier-Reagens wurde unter Rühren und Eiskühlung zu einer Suspension von 28 g (0.12 Mol) 4-Acetyl-antipyrin in 30 ccm DMF getropft. Dabei löste sich das Acetyltipyrin auf und die Lösung wurde tiefrot. Nach 8 stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wurden unter kräftigem Rühren 100 ccm Isopropylalkohol/absol. Äther (1:1) zugegeben, die ausgeschiedenen gelben Kristalle abgesaugt und mit 50 ccm der obigen Mischung nachgewaschen. Nach Trocknen Ausb. 38 g (95%).

38 g **Imoniumchlorid** löste man in 150 ccm Wasser und zersetzte mit 250 ccm gesätt. Natriumacetat-Lösung. Nach 15 Min. wurde abgesaugt und dreimal mit je 30 ccm Wasser gewaschen. Es blieben 24.2 g (73.3%, bez. auf Acetyltipyrin) gelbe Kristalle. Aus Isopropylalkohol Schmp. 151—152°.

$C_{14}H_{13}ClN_2O_2$ (276.7) Ber. C 60.77 H 4.73 Cl 12.81 N 10.11

Gef. C 61.12 H 4.89 Cl 12.69 N 9.93

β -Chlor- α -methyl- β -[5-oxo-2,3-dimethyl-1-phenyl- Δ^3 -pyrazolinyl-(4)]-acrolein (2p) *)

Das aus 23.0 g (0.15 Mol) $POCl_3$ und 20 ccm DMF bereitete Vilsmeier-Reagens wurde bei Raumtemperatur und unter Rühren zu einer Suspension von 24.5 g (0.10 Mol) 4-Propionyl-antipyrin in 25 ccm DMF getropft. Dabei entstand eine klare gelbe Lösung. Nachdem alles zugetropft war, wurde kurz auf 50° erwärmt und die nun rote Lösung über Nacht stehengelassen. Danach goß man in 250 ccm Eiswasser, versetzte mit 100 g festem Natriumacetat und gab so lange Natronlauge zu, bis keine Trübung mehr auftrat und der pH-Wert nicht über 6 stieg. Nach 5 Min. wurde abgesaugt und dreimal mit je 30 ccm Wasser gewaschen. Nach Trocknen 21.8 g (75%), aus Dioxan Schmp. 149—151°.

$C_{15}H_{16}ClN_2O_2$ (291.7) Ber. C 61.77 H 5.53 Cl 12.15 N 9.60

Gef. C 61.48 H 5.12 Cl 12.38 N 9.72

Fragmentierung der Chloraldehyde

In Dioxan: Eine Lösung von 50 mMol **Chloraldehyd** in 90 ccm Dioxan wurde in der Siedehitze in eine heiße Lösung von 5 g NaOH (0.12 Mol) in 50 ccm Wasser getropft und das Reaktionsgemisch noch 1 Stde. am Sieden gehalten, währenddessen es eine rotbraune Farbe annahm. Nach dem Erkalten wurde das Dioxan i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Den bei den aliphatischen Verbindungen flüssigen Äther-Rückstand fraktionierte man, den bei den aromatischen Verbindungen festen Rückstand extrahierte man mit siedendem Petroläther und kristallisierte eventuell entstandenes Acetylderivat daraus um. Das flüssige Thienyl-acetylen wurde fraktioniert.

*) Bearbeitet von Dr. P. Kloss.

tert.-Butyl-acetylen: Die Fragmentierung von β -Chlor- β -tert.-butyl-acrolein (**2c**) lieferte 36% **tert.-Butyl-acetylen**. Wurde die Reaktion nur in 2n NaOH, also ohne Dioxan, durchgeführt, erhielt man die Äthinylverbindung in 45-proz. Ausb. Sdp. 38°⁸⁾. IR (CCl₄): 3257 (—C≡C—) und 2101/cm (—C≡C—H).

Als Nebenprodukt fiel eine kristalline farblose Substanz an, die bei 51—52° schmolz. Ausb. etwa 10%. Dieses Nebenprodukt enthielt noch Chlor, das IR-Spektrum zeigte eine Carbonylbande. Das *Oxim* schmolz bei 140—142°. Es wurde nicht weiter untersucht.

In Methanol: Ausgangsstoffe und Arbeitsweise waren die gleichen wie in Dioxan. Wollte man nicht die Äthinylverbindungen, sondern nur die *Acetale* bekommen, wurde der *methanol*. Lösung der *Chloraldehyde* nur eine katalytische Menge Natronlauge zugesetzt. Um die *Hydroxymethylenverbindungen*, die als Nebenprodukte entstanden, zu gewinnen, wurde die ausgeätherte währ.-alkalische Phase angesäuert und erneut ausgeäthernt. Auch dieser Äther-Rückstand wurde entweder fraktioniert oder mit siedendem Petroläther extrahiert.

β -Chlor-m-nitro- α -methyl-zimtaldehyd-dimethylacetale: 7.5 g (32 mMol) **2m** wurden in 75 ccm *Methanol* mit einer katalytischen Menge *Natronlauge* etwa 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der braune Rückstand fraktioniert. Ausb. 5.0 g (51%).

Das zunächst flüssige Destillat erstarrte nach einigen Std. zu einer Kristallmasse, die aus Pentan umkristallisiert wurde. Sdp._{0.2} 130—135°; Schmp. 57°; farblose, schön ausgebildete Prismen.

C₁₂H₁₄ClNO₄ (271.7) Ber. C 53.05 H 5.19 N 5.16 Gef. C 53.11 H 5.28 N 5.29

Beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren wurde der Aldehyd zurückgewonnen.

4-Äthinyl-antipyrin^{*)}: Unter Röhren wurde zu einer 90° heißen Mischung von 125 ccm 4-proz. *Natronlauge* und 15 ccm peroxydfreiem Dioxan 11.2 g **2o** in kleinen Anteilen so einge tragen, daß sich der vorhergehende Teil immer gelöst hatte. Danach wurde 5 Min. unter Rückfluß gekocht, die braune Lösung mit Eis abgekühlt und dreimal mit je 75 ccm Äther/Chloroform (1:1) ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge wurden zweimal mit je 50 ccm Wasser und einmal mit gesätt. NaCl-Lösung gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wog 7.4 g (86%). Aus Dioxan 6.4 g (75%) gelbe, nach chromatographischer Reinigung farblose Nadeln vom Schmp. 167—168°.

C₁₃H₁₂N₂O (212.2) Ber. C 73.58 H 5.71 N 13.21 Gef. C 73.58 H 5.69 N 13.10

4-[Propin-(1-yl)-antipyrin^{*)}: 14.7 g (50 mMol) **2p** wurden portionsweise in eine gerührte 90° heiße Mischung von 130 ccm 4-proz. *Natronlauge* und 20 ccm peroxydfreiem Dioxan gegeben. Nachdem alles gelöst war, wurde 5 Min. unter Rückfluß gekocht, in Eisswasser abgekühlt und die ausgeschiedenen Kristalle nach einer Stde. abgesaugt und dreimal mit je 30 ccm Wasser gewaschen. Rückstand 8.6 g (75%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 148—150°, aus Dioxan Schmp. 151—152°.

C₁₄H₁₄N₂O (226.2) Ber. C 74.38 H 6.24 N 12.39 Gef. C 73.51 H 6.07 N 12.39

^{*)} Bearbeitet von Dr. P. Kloss.

⁸⁾ F. F. Cleveland und M. J. Murray, J. chem. Physics **11**, 452 (1943).

[200/65]