

9.10-Dibrom-triptycen (Io): 1.93 g umkrist. Vo werden wie unter Ia mit $\frac{1}{4}$ der dort angegebenen Mengen behandelt. Reaktionsprodukt (1.7 g) aus ungefähr 50 ccm Methanol umkristallisiert: 1.00 g (56% d. Th.) rohes Io vom Schmp. 295–299°, nach dem Umkristallisieren aus ungefähr 15 ccm Ligroin 0.82 g (46% d. Th.) farblose Prismen vom Schmp. 305–306°, die konz. Schwefelsäure nicht färben.

$C_{20}H_{12}Br_2$ (412.1) Ber. C 58.28 H 2.94 Gef. C 58.14 H 3.20

WILLI ZIEGENBEIN und WALTER FRANKE

Über die Öffnung des 1.2-Epoxydringes mit Vilsmeier-Reagenzien zu 1-Acyloxy-2-chlor-Verbindungen

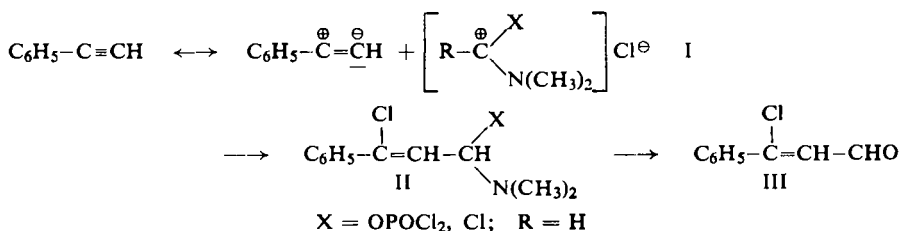
Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Chemischen Werke Hüls AG, Marl

(Eingegangen am 8. April 1960)

Herrn Prof. Dr. F. Micheel zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei Einwirkung von Vilsmeier-Verbindungen auf 1.2-Epoxyde erfolgt Öffnung des Epoxydringes unter Bildung eines Zwischenproduktes, das nach Hydrolyse 1-Acyloxy-2-chlor-Verbindungen liefert.

Wir haben gezeigt¹⁾, daß die Reaktionsprodukte aus Phosphoroxychlorid oder Phosphortrichlorid, Phosgen oder anderen Säurechloriden und *N,N*-disubstituierten Formamiden²⁾, z. B. Dimethylformamid, mit Phenylacetylen oder dessen ringsubstituierten Abkömmlingen in guten Ausbeuten β -Chlor-zimtaldehyd (III) oder dessen Abkömmlinge liefern. Im Falle des Phosphoroxychlorids wurde das kristallisierte Zwischenprodukt II ($X = OPOCl_2$) isoliert.



Diese Reaktionsfolge veranlaßte uns, dem „chlorformylierenden“ Reaktionspartner entgegen der Auffassung von H. LORENZ und R. WIZINGER³⁾, die das Reaktionsprodukt aus Phosphoroxychlorid und *N*-substituierten Formamiden mit $OPOCl_2$ -Anion formulierten, die Formel I ($X = OPOCl_2$) zuzuschreiben. Zu dem gleichen

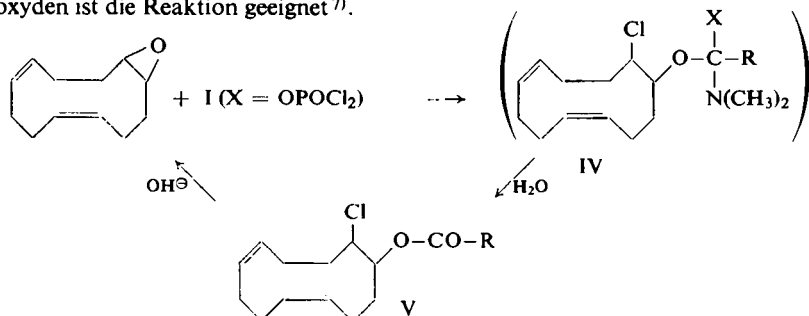
¹⁾ W. ZIEGENBEIN und W. FRANKE, Angew. Chem. **71**, 573 [1959]; Dtsch. Bundes-Pat.-Anmeldung 1071 684 v. 19. 12. 1957/24. 12. 1959, Chem. Werke Hüls AG.

²⁾ A. VILSMEIER und A. HAACK, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 119 [1927]; A. VILSMEIER, Chemiker-Ztg. **75**, 133 [1951].

³⁾ Helv. chim. Acta **28**, 600 [1945].

Ergebnis kamen C. JUTZ⁴⁾, H. BREDERECK und Mitarbb.⁵⁾ sowie H. H. BOSSHARD und H. ZOLLINGER⁶⁾ auf anderen Wegen.

Wir haben bei Versuchen mit 1.2-Epoxyden gefunden, daß die durch hohe elektrophile Aktivität ausgezeichneten Verbindungen I leicht unter Öffnung des Epoxydringes reagieren. Dabei erhielten wir nach schonender Hydrolyse der Zwischenverbindungen, z. B. IV (R = H), die entsprechenden 1-Acyloxy-2-chlor-Verbindungen in guten Ausbeuten. Besonders zur Darstellung von 1-Formyloxy-2-chlor-Verbindungen aus 1.2-Epoxyden ist die Reaktion geeignet⁷⁾.



Der Reaktionsverlauf wird am 9.10-Oxido-cyclododecadien-(1.5) wiedergegeben, aus dem man in 84-proz. Ausbeute das 9-Formyloxy-10-chlor-cyclododecadien-(1.5) (V, R = H) erhält:

Übersicht über die Umsetzung von 1.2-Epoxyden mit Vilsmeier-Verbindungen

Epoxyd	Acyloxy-chlor-Verbindung	Summenformel (Mol.-Gew.)	Sdp.°C/Torr bzw. Schmp. °C	Ausb. in % d. Th. (n_D^{20})	Ber.	Gef.
Äthylenoxyd	1-Formyloxy-2-chlor-äthan	C ₃ H ₅ ClO ₂ (108.5)	126–129/760	57 (1.4159)	C 33.15 H 4.64 Cl 32.68	33.11 5.05 32.45
1.2-Oxido-cyclohexan	1-Formyloxy-2-chlor-cyclohexan	C ₇ H ₁₁ ClO ₂ (162.6)	63–65/5	93 (1.4689)	C 51.66 H 6.82 Cl 21.83	52.20 6.94 21.30
1.2-Oxido-cyclododecan	1-Formyloxy-2-chlor-cyclododecan	C ₁₃ H ₂₃ ClO ₂ (246.8)	126–128/2 Schmp. 57	79.5 (–)	C 63.24 H 9.47 Cl 14.38	63.60 9.26 14.60
9.10-Oxido-cyclododecadien-(1.5)	9-Formyloxy-10-chlor-cyclododecadien-(1.5)	C ₁₃ H ₁₉ ClO ₂ (242.8)	120–122/1 Schmp. 48	84 (–)	C 64.30 H 7.89 Cl 14.62	64.33 7.73 14.90
9.10-Oxido-cyclododecadien-(1.5)	9-Acetoxy-10-chlor-cyclododecadien-(1.5)	C ₁₄ H ₂₁ ClO ₂ (256.8)	168–172/12–13	62.5 (1.5075)	C 65.45 H 8.25 Cl 13.83	65.56 8.20 13.80
5.6;9.10-Dioxido-cyclododecen-(1)	Diformyloxy-dichlor-cyclododecen	C ₁₄ H ₂₀ Cl ₂ O ₄ (323.2)	191–222/6–7	65 (–)	C 52.00 H 6.23 Cl 21.66	52.35 6.32 21.40
Styroloxyd	1-Phenyl-1(2)-chlor-2(1)-formyloxy-äthan	C ₉ H ₉ ClO ₂ (149.2)	93–95/2	60 (1.5369)	C 58.50 H 4.92 Cl 19.22	58.77 4.91 19.36

⁴⁾ Chem. Ber. **91**, 850 [1958].

⁵⁾ Chem. Ber. **92**, 837 [1959].

⁶⁾ Helv. chim. Acta **42**, 1659 [1959].

⁷⁾ W. ZIEGENBEIN, Dtsch. Bundes-Pat.-Anm. C 19664 IVb/120 vom 22. 8. 1959, Chem. Werke Hüls AG.

Daß sich die Verbindung V ($R = H$) mit methanolischem Alkalihydroxyd in das Ausgangsepoxyd überführen läßt, ist ein Beweis dafür, daß während der Reaktion keine Isomerisierung des ungesättigten Ringsystems eingetreten ist.

Die Tabelle gibt die von uns umgesetzten Epoxyde und die erhaltenen 1-Acyloxy-2-chlor-Verbindungen wieder.

Als Verbindungen der allgemeinen Formel I wurden die Umsetzungsprodukte von Phosphoroxychlorid (a) oder Phosgen (b) mit Dimethylformamid oder Diäthylacetamid verwendet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

9-Formyloxy-10-chlor-cyclododecadien-(1.5) ($V, R = H$)

a) Einer Lösung von 97 g *Dimethylformamid* in 250 ccm Trichloräthylen läßt man unter Feuchtigkeitsausschluß und gutem Rühren 170 g *Phosphoroxychlorid* zutropfen. Dabei wird die Temperatur auf 10 bis 15° gehalten.

Der so bereiteten Lösung des Additionsproduktes I ($X = OPOCl_2; R = H$) läßt man unter stetem Rühren bei 15 bis 20° eine Mischung von 180 g 9.10-Oxido-cyclododecadien-(1.5) und 250 ccm Trichloräthylen zutropfen und erwärmt dann die Reaktionsmischung 2 Stdn. auf 55 bis 65°. Nach dem Erkalten zersetzt man die gebildete Zwischenverbindung vorsichtig, am besten mit einer Lösung von 500 g Natriumacetat in 1000 ccm Wasser (die Zersetzung mit Wasser allein ergibt geringfügig schlechtere Ausbeuten). Dabei darf sich die Mischung auf 30–35° erwärmen. Nach dem Abkühlen extrahiert man mit Äther und trocknet die Ätherlösung mit Kalium- oder Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Äthers wird i. Vak. destilliert. Man erhält unter 4–5 Torr bei 141–145° 200 g (82% d. Th.) 9-Formyloxy-10-chlor-cyclododecadien-(1.5) ($V, R = H$) zuerst als ölige, farblose Flüssigkeit, die bald kristallisiert. Bei der Redestillation geht die Substanz bei 120–122°/1 Torr über. Aus Äther Schmp. 48°.

b) In eine Mischung von 190 g *Dimethylformamid* und 250 ccm Trichloräthylen werden unter stetem Rühren und Kühlen, so daß 10° nicht überschritten werden, 110 g *Phosgen* eingeleitet. Das Reaktionsprodukt aus Dimethylformamid und Phosgen ($I, X = Cl; R = H$) fällt als farblose Kristallmasse aus. Man fügt dann unter gutem Rühren bei Raumtemperatur allmählich eine Mischung aus 100 g 9.10-Oxido-cyclododecadien-(1.5) und 250 ccm Trichloräthylen hinzu und verfährt wie unter a) angegeben. Die Destillation unter 3 Torr ergibt bei 134–136° 114 g (84% d. Th.) $V (R = H)$ als farbloses Öl, das bald kristallisiert. Schmp. 48°; Verseifungszahl 440 (ber. 461).

Analog können nach a) und b) die anderen in der Tabelle aufgeführten 1-Acyloxy-2-chlor-Verbindungen hergestellt werden.

Überführung von $V (R = H)$ in 9.10-Oxido-cyclododecadien-(1.5): Eine Mischung aus 40 g $V (R = H)$, 30 g Kaliumhydroxyd und 250 ccm Methanol wird 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit viel Wasser versetzt und mehrmals mit Äther extrahiert.

Die vereinigten Ätherauszüge werden über Natriumsulfat getrocknet, und nach Abdampfen des Äthers wird i. Vak. unter Stickstoff destilliert. Bei 98 bis 101°/9 Torr erhält man 20 g eines farblosen Öles, das bei der Redestillation unter 7 Torr bei 97–98° destilliert, n_D^{20} 1.5059. Bromzahl 1785 (ber. 1760). Hydrierjodzahl 293 (ber. 285). Nach Analyse und IR-Spektrum handelt es sich um das 9.10-Oxido-cyclododecadien-(1.5).