

Anwendungen der Phasentransfer-Katalyse, II¹⁾**Synthese von 2-Dihalogenmethyl-1,3-dioxolanen und 2-Dihalogenmethyl-1,3-dioxanen**

Karl Steinbeck

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Prof.-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 6. Oktober 1978

2-Substituierte 1,3-Dioxolane **1a**–**35a** reagieren mit durch Phasentransfer-Katalyse erzeugtem Dichlorcarben unter selektiver C(2)–H-Insertion zu den 2-Dichlormethyl-1,3-dioxolanen **1b**–**24b** und **26b**–**35b**. Ebenso entstehen die 2-Dichlormethyl-1,3-dioxane **1e**, **2e**, **4e**–**6e**, **12e**, **26e** und **30e** und die 2-Dibrommethyl-1,3-dioxolane **1c**, **2c**, **4c**–**6c**, **12c**, **26c**, **28c** und **30c**.

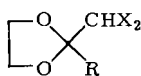
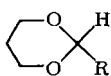
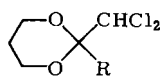
Applications of Phase Transfer Catalysis, II¹⁾**Synthesis of 2-Dihalogenomethyl-1,3-dioxolanes and 2-Dihalogenomethyl-1,3-dioxanes**

2-Substituted 1,3-dioxolanes **1a**–**35a** react with dichlorocarbene generated by phase transfer catalysis *via* selective C(2)–H-insertion giving the 2-dichloromethyl-1,3-dioxolanes **1b**–**24b**, and **26b**–**35b**. In the same way the 2-dichloromethyl-1,3-dioxanes **1e**, **2e**, **4e**–**6e**, **12e**, **26e**, and **30e** and the 2-dibromomethyl-1,3-dioxolanes **1c**, **2c**, **4c**–**6c**, **12c**, **26c**, **28c**, and **30c** are prepared.

Bei der Herstellung von Dichlormethylketonen und Dibrommethylketonen treten Schwierigkeiten sowohl bezüglich des definierten Halogenierungsgrades als auch im Hinblick auf die Stellung der Halogenatome auf. Aryldihalogenmethylketone sind durch direkte Halogenierung von Arylmethylketonen zugänglich²⁾; die Halogenierung von aliphatischen Methylketonen führt dagegen meist zu Gemischen³⁾. *De Kimpé*⁴⁾ hat die selektive Chlorierung von Schiffsbasen mit *N*-Chlorsuccinimid beschrieben. *Verbanc* und *Hennion*⁵⁾ haben aus 1-Alkinen mit Chlor und Methanol 1,1-Dichlor-2,2-dimethoxyalkane erhalten. Hier wird über eine direkte isomerenfreie Synthese cyclischer Ketale der Dihalogenmethylketone, nämlich in 2-Stellung dihalogenmethylierter 1,3-Dioxolane und 1,3-Dioxane auf Basis der um ein Kohlenstoffatom kürzeren Aldehyde berichtet.

Wie in der vorläufigen Veröffentlichung¹⁾ mitgeteilt, reagieren cyclische Acetale mit Dihalogencarbenen (hergestellt aus Haloform, 50proz. Natronlauge und einem quartären Ammoniumsalz unter den Bedingungen der Phasentransfer-Katalyse⁶⁾) unter C(2)–H-Einschiebung. Die 2-substituierten 1,3-Dioxolane **1a**–**36a** wurden mit Dichlorcarben umgesetzt. Dabei entstanden die 2-Dichlormethyl-1,3-dioxolane **1b**–**24b** und **26b**–**35b**. Die Reaktion verläuft in dreifacher Hinsicht spezifisch:

1. Es werden keine Produkte beobachtet, die aus CH-Einschiebungsreaktionen in Position 4 oder 5 des Dioxolansystems resultieren⁷⁾.

**1a-36a****b: X = Cl****c: X = Br****d****e**

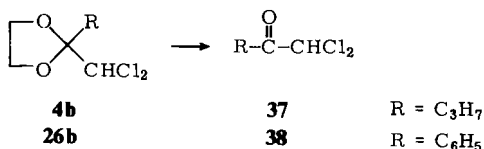
R	Umsatz b Ausb. ^{a)}		Umsatz c Ausb. ^{a)}		Umsatz e Ausb. ^{a)}	
	%	%	%	%	%	%
1 H	22	84	13	82	4	87
2 CH ₃	68	94	22	90	6	89
3 CH ₃ CH ₂	64	94				
4 CH ₃ [CH ₂] ₂	70	96	31	86	8	89
5 (CH ₃) ₂ CH	70	96	30	88	11	92
6 CH ₃ [CH ₂] ₃	66	92	28	88	8	90
7 (CH ₃) ₂ CHCH ₂	68	94				
8 (CH ₃) ₃ C	79	93				
9 CH ₃ [CH ₂] ₄	61	90				
10 (CH ₃ CH ₂) ₂ CH	62	92				
11 CH ₃ [CH ₂] ₂ CH(CH ₃)	61	92				
12 CH ₃ [CH ₂] ₅	59	91	27	89	6	90
13 CH ₃ [CH ₂] ₆	58	91				
14 CH ₃ [CH ₂] ₇	56	90				
15 CH ₃ [CH ₂] ₈	55	90				
16 CH ₃ [CH ₂] ₉	55	92				
17 Cyclohexyl	74	93				
18 C ₆ H ₅ CH ₂	32	90				
19 C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	37	90				
20 CH ₃ CH(C ₆ H ₅)	33	91				
21 ClCH ₂	16	89				
22 BrCH ₂	14	90				
23 Cl[CH ₂] ₂	30	83				
24 NC[CH ₂] ₂	12	89				
25 Cl ₃ C	0	0				
26 C ₆ H ₅	61	92	28	88	16	90
27 3-CH ₃ C ₆ H ₄	28	91				
28 4-CH ₃ C ₆ H ₄	36	90				
29 3-CH ₃ OC ₆ H ₄	32	90				
30 4-CH ₃ OC ₆ H ₄	64	93	34	91	20	91
31 2-NCC ₆ H ₄	5	90				
32 4-NCC ₆ H ₄	5	91				
33 3-ClC ₆ H ₄	16	90				
34 4-ClC ₆ H ₄	21	90				
35 3,4-(OCH ₂ O)C ₆ H ₃	52	94				
36 4-O ₂ NC ₆ H ₄	0	0				

^{a)} Bezogen auf umgesetztes Substrat.

2. Die entstehenden 2-Dichlormethyldioxolane sind unter den Reaktionsbedingungen stabil. Es wurde kein Hinweis darauf gefunden, daß α -Eliminierung zu Chlor(1,1-ethylenedioxyalkyl)carbenen stattfindet⁸⁾. Ein Abfangversuch mit Cyclohexen blieb ohne Erfolg.
3. In keinem der angeführten Beispiele ist eine Reaktion in der Seitenkette beobachtet worden. Die Reaktivität der C(2)–H-Bindung ist also wesentlich höher einzuschätzen als die der tertiären C–H-Bindung in **5a**, **7a**, **10a**, **11a** bzw. **17a** oder die der benzyllischen CH-Bindung in **18a**, **19a** und **20a**. Einschlebung von Dichlorcarben (aus Bromdichlormethylphenylquecksilber erzeugt) in tertiäre und benzyllische CH-Bindungen wurde von Seyferth⁹⁾ beobachtet. Eine Sonderstellung nehmen Dioxolane mit olefinischer Doppelbindung ein¹⁰⁾.

Die unterschiedliche Reaktivität der Dioxolane **1a** – **36a** zeigt sich in den im Formelschema angegebenen Umsätzen. Stark elektronenziehende Gruppierungen erschweren die Einschlebungsreaktion. 2-Chlormethyl- (**21a**) und 2-Brommethyl-1,3-dioxolan (**22a**) reagieren nur mit geringen Umsätzen. Bei 2-Dichlormethyl-1,3-dioxolan (**1b**, aus der Umsetzung mit dem unsubstituierten **1a**) und bei 2-Trichlormethyl-1,3-dioxolan (**25a**) ist keine Reaktion zu beobachten. Ebenso wird 2-(4-Nitrophenyl)-1,3-dioxolan (**36a**) unverändert zurückerhalten. Über eine quantitative Untersuchung zum Einfluß des Substituenten in 2-Stellung mit Hilfe von Konkurrenzexperimenten und Korrelation mit der Hammett- bzw. Taft-Funktion berichten wir an anderer Stelle¹¹⁾.

Die Konstitution der Einschlebungserzeugnisse wurde durch spektroskopische Daten und durch saure Verseifung gesichert, wie am Beispiel der Dichlormethylketone **37** und **38** gezeigt sei¹²⁾.



Analog erfolgt die Einschlebung von Dibromcarben. So wurden die 2-Dibrommethyl-1,3-dioxolane **1c**, **2c**, **4c**–**6c**, **12c**, **26c**, **28c** und **30c** hergestellt, allerdings mit präparativ ungünstigeren Ergebnissen als bei der Dichlorcarben-Reaktion. Dies ist wohl auf die leichter verlaufende Hydrolyse des Bromoforms bzw. des Dibromcarbena zurückzuführen, die durch Verdünnen der organischen Phase mit einem inerten Lösungsmittel wie Methylenchlorid zurückgedrängt werden kann. Wird die Reaktion ohne Cosolvens durchgeführt, findet die Einschlebungserreaktion nur noch in sehr untergeordnetem Maße statt.

Beim Übergang von den 1,3-Dioxolanen zu den 1,3-Dioxanen ist eine drastische Senkung der Reaktivität der C(2)–H-Bindung zu beobachten¹³⁾. So betragen die Umsätze bei den ins Schema aufgenommenen 1,3-Dioxanen **1d**, **2d**, **4d**–**6d**, **12d**, **26d** und **30d** zu den 2-Dichlormethyl-1,3-dioxanen **1e**, **2e**, **4e**–**6e**, **12e**, **26e** und **30e** nur noch 5–16%. Die Reaktion kann bei derart geringen Umsätzen präparativ vorteilhafter gestaltet werden, indem das rohe

Reaktionsgemisch ohne Auftrennung mehrere Male hintereinander erneut der Reaktion mit dem Carben unterworfen wird.

Herrn Prof. Dr. H. Stetter sei für die stete Förderung der Arbeit und die in jeder Weise gewährte Unterstützung herzlich gedankt.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Varian T 60 mit TMS als innerem Standard. — Schmelzpunkte: Apparat nach Dr. Tottoli der Firma Büchi. Schmelzpunkt-, Siedepunkt- und Druckangaben sind unkorrigiert.

Die benötigten 1,3-Dioxolane und 1,3-Dioxane wurden nach den üblichen Verfahren durch direkte Acetalisierung der Aldehyde oder durch Umacetalisierung der entsprechenden Diethylacetale mit Ethylenglycol bzw. 1,3-Propandiol bzw. durch Acetalisierung mit 2,2-Dimethyldioxolan hergestellt ¹⁴⁾. **24a** wurde durch Nitrilsynthese erhalten:

3-(1,3-Dioxolan-2-yl)propiononitril (24a): 58.8 g (1.2 mol) Natriumcyanid werden in 100 ml DMSO unter Rühren auf 90–100°C erwärmt. Dann werden 136.5 g (1.0 mol) 2-(2-Chlorethyl)-1,3-dioxolan ¹⁵⁾ in 50 ml DMSO zugetropft. Nach 12stdg. Rühren bei 100°C wird mit 250 ml Ether und 250 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wird noch 2mal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Ausb. 109.2 g (86%) **24a** mit Sdp. 110°C/14 Torr (Lit. 71–76°C/6 Torr ^{16a)}, 82°C/3 Torr ^{16b)}).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-Dichlormethyl-1,3-dioxolane: 0.5 mol Dioxolan, 500 g 50proz. Natronlauge, 500 ml Chloroform und 1 g Triethylbenzylammoniumchlorid (TEBA-Chlorid) werden unter Eiskühlung 24 h bei 800–1000 Upm gerührt. Zur Vermeidung der bei wäßrigem Aufarbeiten häufig auftretenden hartnäckigen Emulsionen wird mit 300 g Natriumsulfat versetzt, nach kräftigem Rühren dekantiert, der Rückstand dreimal mit je 200 ml Ether extrahiert und die vereinigte organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wird der Rückstand zur Abtrennung von unumgesetztem Dioxolan fraktionierend destilliert.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-Dibrommethyl-1,3-dioxolane: 0.5 mol Dioxolan, 500 g 50proz. Natronlauge, 375 g Bromoform, 500 ml Methylenchlorid und 1 g TEBA-Chlorid werden unter Eiskühlung 24 h bei 800–1000 Upm gerührt. Aufarbeitung wie oben.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-Dichlormethyl-1,3-dioxane: 0.5 mol Dioxan, 500 g 50proz. Natronlauge, 500 ml Chloroform und 1 g TEBA-Chlorid werden unter Eiskühlung 40 h bei 800–1000 Upm gerührt. Aufarbeitung wie oben.

Versuch zur α -Eliminierung mit 12b in Gegenwart von Cyclohexen: 24.1 g (0.1 mol) **12b**, 100 ml Methylenchlorid, 100 ml Cyclohexen, 80 g 50proz. Natronlauge und 0.5 g TEBA-Chlorid werden 24 h unter Eiskühlung bei 1000 Upm gerührt. Aufarbeitung gemäß obiger AAV. Die Destillation liefert 23.4 g (97.1%) **12b** zurück. — Ein analoger Versuch mit 23.3 g (0.1 mol) **26b** führte zum gleichen Ergebnis.

1,1-Dichlor-2-pentanone (37): 19.9 g (0.1 mol) **4b** und 100 ml wasserfreie Ameisensäure werden 20 h bei 50°C gerührt. Anschließend wird mit 300 ml Wasser verdünnt und zweimal mit 100 ml Ether extrahiert. Die Etherphase wird mit Wasser und Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Ausb. 12.7 g (74.3%) **37** mit Sdp. 43–45°C/10 Torr (Lit. ⁵⁾ 65°C/26 Torr). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.93 (t, J = 7 Hz, 3H, CH₃), 1.67 (sext, J = 7 Hz, 2H, CH₂–CH₃), 2.73 (t, J = 7 Hz, 2H, CH₂), 5.70 (s, 1H, CHCl₂).

α,α -Dichloracetophenon (38): 23.3 g (0.1 mol) **26b**, 250 ml konz. Salzsäure und 250 ml Dioxan werden 24 h unter Rückfluß erhitzt. Es wird mit 500 ml Wasser verdünnt und zweimal mit 100 ml Ether extrahiert. Die Etherphase wird viermal mit Wasser und mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Ausb. 18.6 g (90.7%) **38** mit Sdp. 117°C/10 Torr (Lit. ²⁾ 134°C/13 Torr). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.60 (s, 1H, CHCl₂), 7.07–7.98 (m, 5H, Aromaten-H).

Tab. 1. Elementaranalysen, physikalische und spektroskopische Daten der Dichlormethylidioxolane **1b–24b** und **26b–35b**

	-2-dichlormethyl- -1,3-dioxolan	Summenformel (Molmasse) Elementaranalyse	Sdp. Schmp.	¹ H-NMR-Spektrum (in CDCl ₃) δ-Werte in ppm (Zuordnung)
1b	unsubstituiert	C ₄ H ₆ Cl ₂ O ₂ (157.0) Ber. C 30.60 H 3.85 Gef. C 30.74 H 4.01	74°C/14 Torr (Lit. ¹⁷⁾ 186–188°C/732 Torr	3.93 (AA'BB'; 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.03 (d, J = 3 Hz, 1H, 2-H), 5.44 (d, J = 3 Hz, 1H, CHCl ₂)
2b	2-Methyl-	C ₅ H ₈ Cl ₂ O ₂ (171.0) Ber. C 35.12 H 4.71 Gef. C 35.31 H 4.87	71°C/10 Torr (Lit. ¹⁸) 193°C/753 Torr	1.53 (s, 3H, CH ₃), 4.01 (AA'BB'; 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.50 (s, 1H, CHCl ₂)
3b	2-Ethyl-	C ₆ H ₁₀ Cl ₂ O ₂ (185.1) Ber. C 38.94 H 5.45 Gef. C 39.09 H 6.16	78°C/10 Torr	0.93 (t, J = 7 Hz, 3H, CH ₃), 1.78 (q, J = 7 Hz, 2H, CH ₂), 4.05 (AA'BB'; 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.57 (s, 1H, CHCl ₂)
4b	2-Propyl-	C ₇ H ₁₂ Cl ₂ O ₂ (199.1) Ber. C 42.23 H 6.08 Gef. C 42.29 H 6.16	86°C/10 Torr 83°C (aus Hexan)	0.75–1.10 (m, 3H, CH ₃), 1.10–1.67 (m, 2H, CH ₂ –CH ₃), 1.67–2.16 (m, 2H, CH ₂), 4.13 (AA'BB'; 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.62 (s, 1H, CHCl ₂)
5b	2-Isopropyl-	Gef. C 42.31 H 6.19	85°C/10 Torr 33°C (aus Pentan)	0.93 (d, J = 7 Hz, 6H, 2CH ₃), 2.37 (sept, J = 7 Hz, 1H, CH), 4.12 (AA'BB'; 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.70 (s, 1H, CHCl ₂)
6b	2-Butyl-	C ₈ H ₁₄ Cl ₂ O ₂ (213.1) Ber. C 45.09 H 6.62 Gef. C 45.22 H 6.74	107°C/10 Torr	0.67–1.1 (m, 3H, CH ₃), 1.10–1.70 (m, 4H, 2CH ₂), 1.70–2.13 (m, 2H, CH ₂), 4.12 (AA'BB'; 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.63 (s, 1H, CHCl ₂)
7b	2-sec-Butyl-	Gef. C 45.34 H 6.69	103°C/10 Torr	0.85–1.10 (m, 6H, 2CH ₃), 1.50–2.00 (m, 3H, CH und CH ₂), 4.15 (AA'BB'; 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.63 (s, 1H, CHCl ₂)
8b	2-tert-Butyl-	Gef. C 45.27 H 6.81	98°C/10 Torr	1.08 (s, 9H, C(CH ₃) ₃), 4.22 (AA'BB'; 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.95 (s, 1H, CHCl ₂)
9b	2-Pentyl-	C ₉ H ₁₆ Cl ₂ O ₂ (227.1) Ber. C 47.59 H 7.10 Gef. C 47.72 H 7.26	122°C/11 Torr	0.67–1.08 (m, 3H, CH ₃), 1.08–1.66 (m, 6H, 3CH ₂), 1.66–2.17 (m, 2H, CH ₂), 4.16 (AA'BB'; 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.63 (s, 1H, CHCl ₂)

Tab. 1 (Fortsetzung)

	-2-dichlormethyl- -1,3-dioxolan	Summenformel (Molmasse) Elementaranalyse	Sdp. Schmp.	¹ H-NMR-Spektrum (in CDCl ₃) δ-Werte in ppm (Zuordnung)
10b	2-(1-Ethylpropyl)-	Gef. C 47.66 H 7.29	111 °C/10 Torr	0.72–1.15 (m, 6H, 2CH ₃), 1.15–1.78 (m, 4H, 2CH ₂), 1.78–2.22 (m, 1H, CH), 4.12 (AA'BB', 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.70 (s, 1H, CHCl ₂)
11b	2-(1-Methylbutyl)-	Gef. C 47.74 H 7.31	115 °C/10 Torr	0.72–1.63 (m, 7H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 0.91 (d, J = 6.5 Hz, 3H, CH ₃), 2.00–2.47 (m, 1H, CH), 4.12 (AA'BB', 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.73 (s, 1H, CHCl ₂)
12b	2-Hexyl-	C ₁₀ H ₁₈ Cl ₂ O ₂ (241.2) Ber. C 49.81 H 7.52 Gef. C 50.02 H 7.68	81 °C/0.3 Torr	0.67–1.07 (m, 3H, CH ₃), 1.07–1.69 (m, 8H, 4CH ₂), 1.69–2.17 (m, 2H, CH ₂), 4.13 (AA'BB', 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.63 (s, 1H, CHCl ₂)
13b	2-Heptyl-	C ₁₁ H ₂₀ Cl ₂ O ₂ (255.2) Ber. C 51.77 H 7.90 Gef. C 51.98 H 8.01	105 °C/0.6 Torr	0.67–1.07 (m, 3H, CH ₃), 1.07–1.69 (m, 10H, 5CH ₂), 1.69–2.18 (m, 2H, CH ₂), 4.12 (AA'BB', 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.63 (s, 1H, CHCl ₂)
14b	2-Octyl-	C ₁₂ H ₂₂ Cl ₂ O ₂ (269.2) Ber. C 53.54 H 8.24 Gef. C 53.70 H 8.38	135 °C/1 Torr	0.67–1.07 (m, 3H, CH ₃), 1.07–1.69 (m, 12H, 6CH ₂), 1.69–2.17 (m, 2H, CH ₂), 4.11 (AA'BB', 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.63 (s, 1H, CHCl ₂)
15b	2-Nonyl-	C ₁₃ H ₂₄ Cl ₂ O ₂ (283.2) Ber. C 55.13 H 8.54 Gef. C 55.40 H 8.76	128 °C/0.4 Torr	0.67–1.07 (m, 3H, CH ₃), 1.07–1.69 (m, 14H, 7CH ₂), 1.69–2.17 (m, 2H, CH ₂), 4.13 (AA'BB', 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.63 (s, 1H, CHCl ₂)
16b	2-Decyl-	C ₁₄ H ₂₆ Cl ₂ O ₂ (297.3) Ber. C 56.57 H 8.82 Gef. C 56.80 H 9.01	125 °C/0.2 Torr	0.67–1.07 (m, 3H, CH ₃), 1.07–1.69 (m, 16H, 8CH ₂), 1.69–2.17 (m, 2H, CH ₂), 4.12 (AA'BB', 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.63 (s, 1H, CHCl ₂)
17b	2-Cyclohexyl-	C ₁₀ H ₁₆ Cl ₂ O ₂ (239.2) Ber. C 50.22 H 6.74 Gef. C 50.39 H 6.87	86 °C/0.2 Torr	0.7–2.22 (m, 11H, Cyclohexyl-H), 4.22 (AA'BB', 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.88 (s, 1H, CHCl ₂)
18b	2-Benzyl-	C ₁₁ H ₁₂ Cl ₂ O ₂ (247.1) Ber. C 53.46 H 4.89 Gef. C 53.59 H 5.00	111 °C/0.5 Torr	3.07 (s, 2H, CH ₂), 3.23–4.00 (AA'BB', 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.40 (s, 1H, CHCl ₂), 7.03 (mc, 5H, Aromaten-H)

Tab. 1 (Fortsetzung)

2-dichlormethyl- -1,3-dioxolan	Summenformel (Molmasse) Elementaranalyse	Sdp. Schmp.	¹ H-NMR-Spektrum (in CDCl ₃) δ-Werte in ppm (Zuordnung)
19b	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ O ₂ (261.2) Ber. C 55.19 H 5.40 Gef. C 55.31 H 5.63	132°C/0.6 Torr 58°C (aus Hexan)	2.00–2.88 (m, 4H, 2CH ₂), 4.08 (AA'BB', 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.53 (s, 1H, CHCl ₂), 7.07 (mc, 5H, Aromaten-H)
20b	Gef. C 55.38 H 5.58	128°C/0.5 Torr	1.29 (d, 3H, CH ₃), 3.38–4.43 (m, 5H, CH und O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.53 (s, 1H, CHCl ₂), 7.00–7.50 (m, 5H, Aromaten-H)
21b	C ₅ H ₇ Cl ₃ O ₂ (205.5) Ber. C 29.23 H 3.43 Gef. C 29.45 H 3.56	105°C/10 Torr	3.82 (s, 2H, CH ₂ Cl), 4.27 (AA'BB', 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.97 (s, 1H, CHCl ₂)
22b	C ₃ H ₇ BrCl ₂ O ₂ (249.9) Ber. C 24.03 H 2.82 Gef. C 24.23 H 2.99	118°C/10 Torr	3.60 (s, 2H, CH ₂ Br), 4.10 (AA'BB', 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.77 (s, 1H, CHCl ₂)
23b	C ₆ H ₉ Cl ₃ O ₂ (219.5) Ber. C 32.83 H 4.13 Gef. C 33.00 H 4.28	60°C/0.07 Torr 52°C (aus Hexan)	2.43 (t, J = 7 Hz, 2H, CH ₂), 3.53 (t, J = 7 Hz, 2H, CH ₂ Cl), 4.15 (AA'BB', 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.58 (s, 1H, CHCl ₂)
24b	C ₇ H ₉ Cl ₂ NO ₂ (210.1) Ber. C 40.02 H 4.32 Gef. C 40.21 H 4.50	130°C/0.6 Torr 95°C (aus Pentan)	2.43 (mc, 4H, 2CH ₂), 4.20 (AA'BB', 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.28 (s, 1H, CHCl ₂)
26b	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₂ O ₂ (233.1) Ber. C 51.53 H 4.32 Gef. C 51.56 H 4.33	110°C/0.2 Torr 59°C (aus Hexan) (Lit. ⁸⁾ 110–120°C/ 0.05 Torr, 59°C)	3.98 (AA'BB', 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.77 (s, 1H, CHCl ₂), 7.00–7.57 (m, 5H, Aromaten-H)
27b	C ₁₁ H ₁₂ Cl ₂ O ₂ (247.1) Ber. C 53.46 H 4.89 Gef. C 53.62 H 5.11	116°C/0.1 Torr	2.35 (s, 3H, CH ₃), 4.06 (AA'BB', 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.79 (s, 1H, CHCl ₂), 7.00–7.56 (m, 4H, Aromaten-H)
28b	Gef. C 53.57 H 5.03	117°C/0.1 Torr 58°C (aus Hexan)	2.35 (s, 3H, CH ₃), 4.08 (AA'BB', 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.80 (s, 1H, CHCl ₂), 7.28 (AA'BB', 4H, Aromaten-H)

Tab. 1 (Fortsetzung)

	-2-dichlormethyl- -1,3-dioxolan	Summenformel (Molmasse) Elementaranalyse	Sdp. Schmp.	¹ H-NMR-Spektrum (in CDCl ₃) δ-Werte in ppm (Zuordnung)
29b	2-(3-Methoxyphenyl)- ^{a)}	C ₁₁ H ₁₂ Cl ₂ O ₃ (263.1) Ber. C 50.21 H 4.60 Gef. C 50.46 H 4.83	117°C/0.05 Torr	3.72 (s, 3H, OCH ₃), 4.00 (AA'BB', 4H, O-CH ₂ -CH ₂ -O), 5.85 (s, 1H, CHCl ₃), 6.67-7.40 (m, 4H, Aromaten-H)
30b	2-(4-Methoxyphenyl)- ^{a)}	Gef. C 50.40 H 4.76	140°C/0.5 Torr	3.73 (s, 3H, OCH ₃), 4.05 (AA'BB', 4H, O-CH ₂ -CH ₂ -O), 5.77 (s, 1H, CHCl ₃), 7.15 (AA'BB', 4H, Aromaten-H)
31b	2-(2-Cyanphenyl)- ^{a)}	C ₁₁ H ₉ Cl ₂ NO ₂ (258.1) Ber. C 51.19 H 3.51 Gef. C 51.49 H 3.82	114°C/0.05 Torr	4.06 (AA'BB', 4H, O-CH ₂ -CH ₂ -O), 5.78 (s, 1H, CHCl ₃), 7.40-7.55 (m, 4H, Aromaten-H)
32b	2-(4-Cyanphenyl)- ^{a)}	Gef. C 51.44 H 3.77	117°C/0.05 Torr	4.07 (AA'BB', 4H, O-CH ₂ -CH ₂ -O), 5.80 (s, 1H, CHCl ₃), 7.40-7.52 (m, 4H, Aromaten-H)
33b	2-(3-Chlorphenyl)- ^{a)}	C ₁₀ H ₉ Cl ₃ O ₂ (267.5) Ber. C 44.89 H 3.39 Gef. C 45.03 H 3.51	105°C/0.05 Torr	4.06 (AA'BB', 4H, O-CH ₂ -CH ₂ -O), 5.80 (s, 1H, CHCl ₃), 7.16-7.67 (m, 4H, Aromaten-H)
34b	2-(4-Chlorphenyl)- ^{a)}	Gef. C 44.99 H 3.50	106°C/0.05 Torr	4.03 (AA'BB', 4H, O-CH ₂ -CH ₂ -O), 5.76 (s, 1H, CHCl ₃), 7.05 (AA'BB', 4H, Aromaten-H)
35b	2-(3,4-Methylenedioxyphenyl)-	C ₁₁ H ₁₀ Cl ₂ O ₄ (277.1) Ber. C 47.68 H 3.64 Gef. C 47.83 H 3.74	142°C/0.3 Torr 59°C (aus Hexan)	4.08 (AA'BB', 4H, O-CH ₂ -CH ₂ -O), 5.76 (s, 1H, CHCl ₃), 5.9 (s, 2H, O-CH ₂ -O)

^{a)} J. Klein, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Aachen 1978.

Tab. 2. Elementaranalysen, physikalische und spektroskopische Daten der Dibrommethyldioxolane **1c**, **2c**, **4c–6c**, **12c**, **26c**, **28c** und **30c**

-2-dibrommethyl- -1,3-dioxolan	Summenformel (Molmasse) Elementaranalyse	Sdp. Schmp.	¹ H-NMR-Spektrum (in CDCl ₃) δ-Werte in ppm (Zuordnung)
1c unsubstituiert	C ₄ H ₈ Br ₂ O ₂ (245.9) Ber. C 19.54 H 2.46 Gef. C 19.78 H 2.61	100 °C/10 Torr (Lit. ¹⁷ 101–104 °C/ 9 Torr)	3.95 (AA'BB', 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 4.98 (d, J = 3.5 Hz, 1H, 2-H), 5.41 (d, J = 3.5 Hz, 1H, CHBr ₂)
2c 2-Methyl-	C ₅ H ₈ Br ₂ O ₂ (260.0) Ber. C 23.10 H 3.10 Gef. C 23.36 H 3.35	106 °C/10 Torr	1.49 (s, 3H, CH ₃), 4.03 (AA'BB', 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.54 (s, 1H, CHBr ₂)
4c 2-Propyl-	C ₇ H ₁₂ Br ₂ O ₂ (288.0) Ber. C 29.19 H 4.20 Gef. C 29.42 H 4.41	116 °C/10 Torr	0.76–2.27 (m, 7H, CH ₂ –CH ₂ –CH ₃), 4.12 (AA'BB', 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.60 (s, 1H, CHBr ₂)
5c 2-Isopropyl-	Gef. C 29.44 H 4.44	113 °C/10 Torr	0.92 (d, J = 7 Hz, 6H, 2 CH ₃), 2.35 (sept, J = 7 Hz, 1H, CH), 4.14 (AA'BB', 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.69 (s, 1H, CHBr ₂)
6c 2-Butyl-	C ₈ H ₁₄ Br ₂ O ₂ (302.0) Ber. C 31.81 H 4.67 Gef. C 32.03 H 4.87	84 °C/0.1 Torr	0.68–1.13 (m, 3H, CH ₃), 1.13–1.85 (m, 4H, 2 CH ₂), 1.85–2.52 (m, 2H, CH ₂), 4.18 (AA'BB', 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.68 (s, 1H, CHBr ₂)
12c 2-Hexyl-	C ₁₀ H ₁₈ Br ₂ O ₂ (330.1) Ber. C 36.39 H 5.50 Gef. C 36.55 H 5.63	97 °C/0.1 Torr	0.68–1.13 (m, 3H, CH ₃), 1.13–1.84 (m, 8H, 4 CH ₂), 1.84–2.50 (m, 2H, CH ₂), 4.16 (AA'BB', 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.67 (s, 1H, CHBr ₂)
26c 2-Phenyl-	C ₁₀ H ₁₀ Br ₂ O ₂ (322.0) Ber. C 37.30 H 3.13 Gef. C 37.57 H 3.32	113 °C/0.1 Torr	4.13 (AA'BB', 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.80 (s, 1H, CHBr ₂), 7.18–7.72 (m, 5H, Aromaten-H)
28c 2-(4-Methylphenyl)-	C ₁₁ H ₁₂ Br ₂ O ₂ (336.0) Ber. C 39.32 H 3.60 Gef. C 39.56 H 3.79	120 °C/0.1 Torr	2.03 (s, 3H, CH ₃), 4.10 (AA'BB', 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.80 (s, 1H, CHBr ₂)
30c 2-(4-Methoxyphenyl)-	C ₁₁ H ₁₂ Br ₂ O ₃ (352.0) Ber. C 37.53 H 3.44 Gef. C 37.71 H 3.58	135 °C/0.1 Torr	3.75 (s, 3H, OCH ₃), 4.11 (AA'BB', 4H, O–CH ₂ –CH ₂ –O), 5.80 (s, 1H, CHBr ₂), 7.13 (AA'BB', 4H, Aromaten-H)

Tab. 3. Elementaranalysen, physikalische und spektroskopische Daten der Dichlormethyldioxane **1e**, **2e**, **4e–6e**, **12e**, **26e** und **30e**

2-dichlormethyl- -1,3-dioxan	Summenformel (Molmasse) Elementaranalyse	Sdp. Schmp.	¹ H-NMR-Spektrum (in CDCl ₃) δ-Werte in ppm (Zuordnung)
1e unsubstituiert	C ₅ H ₈ Cl ₂ O ₂ (171.0) Ber. C 35.12 H 4.71 Gef. C 35.42 H 5.00	72 °C/10 Torr (Lit. ¹⁷⁾ 210–212 °C/ 740 Torr)	1.02–2.38 (m, 2H, 5-H ₂), 3.44–4.22 (m, 4H, 2CH ₂), 5.23 (d, J = 4 Hz, 1H, 2-H), 5.82 (d, J = 4 Hz, 1H, CHCl ₂)
2e 2-Methyl-	C ₆ H ₁₀ Cl ₂ O ₂ (185.1) Ber. C 38.94 H 5.45 Gef. C 39.21 H 5.67	85 °C/10 Torr	1.48 (s, 3H, CH ₃), 1.01–2.41 (m, 2H, 5-H ₂), 3.84 (t, J = 6 Hz, 4H, 2CH ₂), 5.91 (s, 1H, CHCl ₂)
4e 2-Propyl-	C ₈ H ₁₄ Cl ₂ O ₂ (213.1) Ber. C 45.09 H 6.62 Gef. C 45.37 H 6.86	98 °C/10 Torr 46 °C (aus Pentan)	0.73–2.13 (m, 9H, CH ₂ CH ₂ CH ₃ und 5-H ₂), 3.83 (t, J = 6 Hz, 4H, 2CH ₂), 6.00 (s, 1H, CHCl ₂)
5e 2-Isopropyl-	Gef. C 45.30 H 6.74	95 °C/10 Torr	0.95 (d, J = 7 Hz, 6H, 2CH ₃), 1.02–2.38 (m, 3H, 5-H ₂ und CH), 3.82 (t, J = 6 Hz, 4H, 2CH ₂), 6.02 (s, 1H, CHCl ₂)
6e 2-Butyl-	C ₉ H ₁₆ Cl ₂ O ₂ (227.1) Ber. C 47.59 H 7.10 Gef. C 47.82 H 7.23	112 °C/10 Torr	0.72–2.15 (m, 11H, CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ und 5-H ₂), 3.84 (t, J = 6 Hz, 4H, 2CH ₂), 6.00 (s, 1H, CHCl ₂)
12e 2-Hexyl-	C ₁₁ H ₂₀ Cl ₂ O ₂ (255.2) Ber. C 51.77 H 7.90 Gef. C 51.98 H 8.06	99 °C/0.5 Torr	0.72–2.14 (m, 15H, n-C ₆ H ₁₃ und 5-H ₂), 3.84 (t, J = 6 Hz, 4H, 2CH ₂), 6.00 (s, 1H, CHCl ₂)
26e 2-Phenyl-	C ₁₁ H ₁₂ Cl ₂ O ₂ (247.1) Ber. C 53.46 H 4.89 Gef. C 53.71 H 5.04	110 °C/0.15 Torr 96 °C (aus Pentan)	1.03–2.60 (m, 2H, 5-H ₂), 3.52–4.27 (m, 4H, 2CH ₂), 5.60 (s, 1H, CHCl ₂), 7.20–7.67 (m, 5H, Aromaten-H)
30e 2-(4-Methoxyphenyl)-	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ O ₃ (277.2) Ber. C 52.00 H 5.09 Gef. C 52.24 H 5.27	140 °C/0.3 Torr	1.03–2.60 (m, 2H, 5-H ₂), 3.50–4.16 (m, 4H, 2CH ₂), 3.82 (s, 3H, OCH ₃), 5.60 (s, 1H, CHCl ₂), 7.18 (AA'BB', 4H, Aromaten-H)

Literatur

- ¹⁾ I. Mitteil.: K. Steinbeck, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1103.
- ²⁾ J. G. Aston, J. D. Newkirk, D. M. Jenkins und Y. Dorsky, *Org. Synth.*, Coll. Vol. III, S. 538.
- ³⁾ O. Bayer in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. VII/2c, S. 2164, Thieme, Stuttgart 1977.
- ⁴⁾ N. DeKimpe, N. Schamp und W. Coppers, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **84**, 227 (1975).
- ⁵⁾ J. J. Verbanc und G. F. Hennion, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1711 (1938).
- ⁶⁾ ^{6a)} E. V. Dehmlow, *Angew. Chem.* **86**, 187 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 170 (1974). — ^{6b)} M. Makosza, *Pure Appl. Chem.* **43**, 439 (1975).
- ⁷⁾ Ist in 2-Stellung kein Wasserstoff vorhanden, kann Einschiebung in 4- bzw. 5-Stellung erfolgen, wenn diese zusätzlich aktiviert wird: K. Steinbeck, in Vorbereitung.
- ⁸⁾ Bei der Thermolyse von (1,1-Dichlor-2,2-ethylenedioxyalkyl)phenylquecksilberverbindungen werden Folgeprodukte der α -Eliminierung gefunden: D. C. Mueller und D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1754 (1969).
- ⁹⁾ D. Seyferth, J. M. Burlitch, K. Yamamoto, S. S. Washburne und C. J. Attridge, *J. Org. Chem.* **35**, 1989 (1970).
- ¹⁰⁾ Hierbei reagiert zunächst die Doppelbindung unter Cyclopropanierung; anschließend ist die Einschiebungsreaktion möglich.
- ¹¹⁾ K. Steinbeck und J. Klein, *J. Chem. Res. (S)*, **1978**, 396; *J. Chem. Res. (M)* **1978**, 4771.
- ¹²⁾ Bei der Verseifung kann als Folgereaktion bei den aliphatischen Dichlorketonen Isomerisierung unter Chlorwanderung und weitergehende Verseifung zu 2,3-Dioxoalkanen auftreten: K. Steinbeck, in Vorbereitung.
- ¹³⁾ Dieses Verhalten wird durch semiempirische Rechnungen (CNDO/2 und MINDO/3) bestätigt: J. Fleischhauer und K. Steinbeck, in Vorbereitung.
- ¹⁴⁾ H. Meerwein in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. VI/3, S. 199, Thieme, Stuttgart 1965.
- ¹⁵⁾ U. Faass und H. Hilgert, *Chem. Ber.* **87**, 1343 (1954).
- ¹⁶⁾ ^{16a)} Du Pont de Nemours & Co., U.S.P. 2 506 571 (1948) [*Chem. Abstr.* **44**, P 7344e (1950)]. — ^{16b)} S. Motoki, S. Satsumabayashi und J. Tajima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **37**, 646 (1964).
- ¹⁷⁾ S. M. McElvain und M. J. Curry, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3781 (1948).
- ¹⁸⁾ *Comm. Solv. Corp.*, U.S.P. 2 260 261 (1940) [*Chem. Abstr.* **36**, P 779⁷ (1942)].

[372/78]