

ALDEHYDSYNTHESEN MIT 1,2-DICHLORÄTHYLEN UND VINYLCHLORID

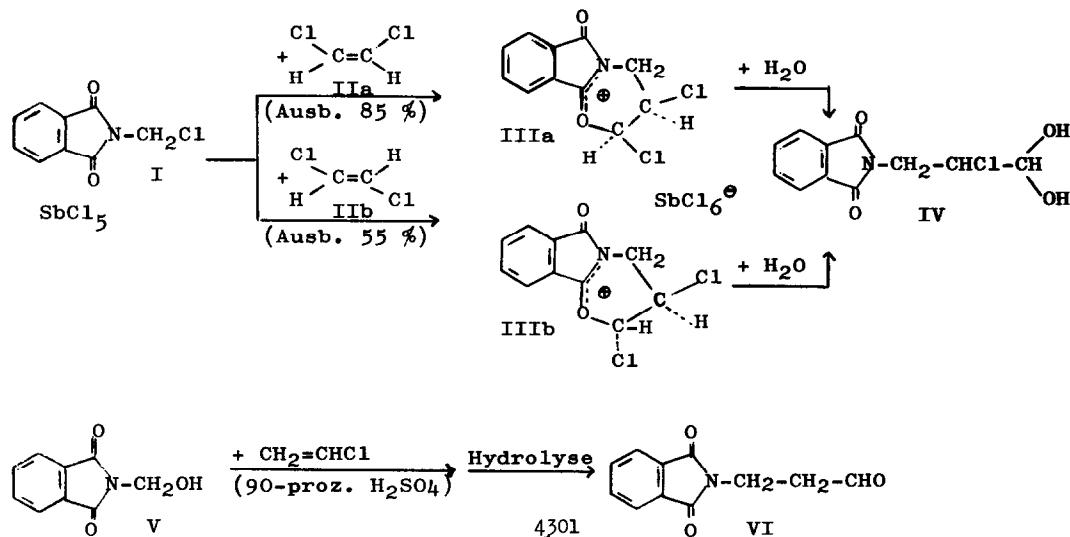
K. Bott

Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG, Marl

(Received in Germany 14 September 1970; received in UK for publication 22 September 1970)

Die Anlagerung des Phthalimidomethyl-kations an Trichloräthylen oder Acetylen in Schwefelsäure führt wahrscheinlich nicht zu einem α -Chlor-stabilisierten Carbeniumion bzw. zu einem Vinylkation als Zwischenstufe¹⁾. Vielmehr darf man hier in Anlehnung an solche Olefin-Amidomethylierungen, bei denen Dihydrooxazine als Produkte faßbar sind^{2, 3, 4)}, eine synchron verlaufende Cycloaddition annehmen.

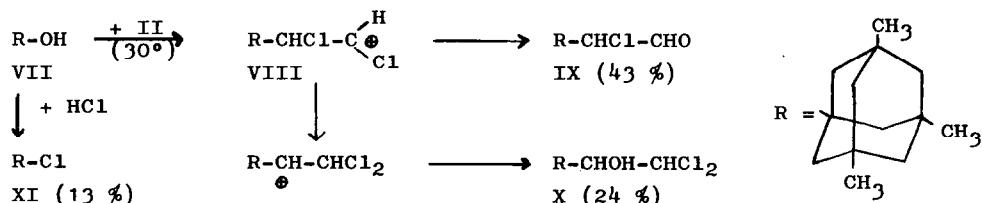
Es soll nun berichtet werden, daß aus einer Lösung von N-Chlormethyl-phthalimid (1 Mol), Antimonpentachlorid (1 Mol) und reinem *cis*- bzw. *trans*-1,2-Dichloräthylen (2 bis 8 Mol) in 1,2-Dichloräthan-Tetrachlorkohlenstoff nach mehrtägigem Stehen bei 5° feuchtigkeitsempfindliche Salze auskristallisieren, denen wir die Struktur *cis/trans*-isomerer 5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazinium-hexachloroantiminate IIIa (Schmp. 178 - 179°) und IIIb (Schmp. 194 - 195°) zuschreiben. Aufgrund der KMR-Spektren (Lösungsmittel: Nitrobenzol; Bereich: 4 bis 6 T;



TA-Computer-Analyse mit Varian A 60) kann man für die Bildung dieser Cyclo-addukte eine Stereospezifität von mindestens 90 % ableiten. Beim Eintragen in Wasser gehen die Salze IIIa und IIIb in das β -Phthalimido- α -chlorpropionaldehydhydrat IV (Schmp. 101 - 103°) über, das sich auch aus der Umsetzung von IIa oder IIb mit N-Hydroxymethyl-phthalimid V in 95-proz. Schwefelsäure (1 Stde. Röhren bei 30°) isolieren lässt (Ausb. 51 %). Die Oxydation von IV mit Kaliumpermanganat in Aceton liefert die bekannte β -Phthalimido- α -chlorpropionsäure¹⁾. Das im Vergleich zu II stärker "basische" Vinylchlorid reagiert bereits unterhalb Raumtemperatur (0 bis 5°, Atmosphärendruck) in wenigen Minuten mit einer schwefelsauren Lösung von V, um bei der anschließenden Hydrolyse den β -Phthalimido-propionaldehyd VI (Ausb. 83 %, als Semicarbazone) zu ergeben.

Unter Berücksichtigung früherer Ergebnisse^{1), 5)} nimmt somit in der Reihenfolge Vinylchlorid, Acetylen, 1.2-Dichloräthylen, Trichloräthylen und 1-Brom-2.2-dichloräthylen die Geschwindigkeit der Addition an das Phthalimidomethyl-kation ab.

Im Gegensatz zu den geschilderten Amidomethylierungen von 1.2-Dichloräthylen und Vinylchlorid resultiert bei der Einwirkung des 3.5.7-Trimethyladamantols VII⁶⁾ auf II⁷⁾ intermediär ein "freies Carboniumion" VIII, das sich in der als Reaktionsmedium benutzten Schwefelsäure zu dem entsprechenden 1-Adamantyl- α -chloracetraldehyd IX (2.4-Dinitrophenylhydrazone: Schmp. 203 - 204°) und 1-(Adamantyl-1)-2.2-dichlor-äthanol X⁸⁾ (Schmp. 79 - 80°) stabilisiert. Das aus dem Adamantol VII erzeugte 3.5.7-Trimethyladamantyl-1-kation wird zu einem geringen



Teil durch den freiwerdenden Chlorwasserstoff in das reaktionsträge Chlorid XI umgewandelt, bevor es sich an das 1.2-Dichloräthylen II anlagern kann. Die Prozentangaben im Formelbild sind die aus dem Gaschromatogramm des destillierten Reaktionsprodukts berechneten Ausbeuten.

Die Synthese weiterer Aldehyde aus II und Norbornen oder tert.-Butanol wurde

wegen des komplizierten Reaktionsverlaufs nicht näher untersucht.

Herrn Professor Dr. H. Hellmann bin ich für das entgegengesetzte Interesse, den Herren Dr. P.-J. Frenzel, Dr. L. Rohrschneider, Dr. F. Salzer, Dr. R. Wickbold, G. Peitscher und G. Zurhausen für die Ausführung der Analysen zu Dank verpflichtet.

LITERATURZITATE UND ANMERKUNGEN

- 1) K. Bott, J. Chem. Soc. (D), 1304 (1969).
- 2) W. Seeliger und W. Diepers, Liebigs Ann. Chem., 697, 171 (1966).
- 3) R.R. Schmidt, Angew. Chem., 81, 576 (1969); Angew. Chem. internat. Edit., 8, 602 (1969).
- 4) R.R. Schmidt und R. Machat, Angew. Chem., 82, 322 (1970); Angew. Chem. internat. Edit., 9, 311 (1970).
- 5) K. Bott, Tetrahedron Letters, i. Druck.
- 6) Durch die Brückenkopfsubstitution werden Hydridwanderungen ausgeschlossen.
- 7) Handelsprodukt der "Ferak" mit einem cis/trans-Verhältnis von 35 : 65.
- 8) Wahrscheinlich entsteht zunächst der Schwefelsäurehalbester von X.