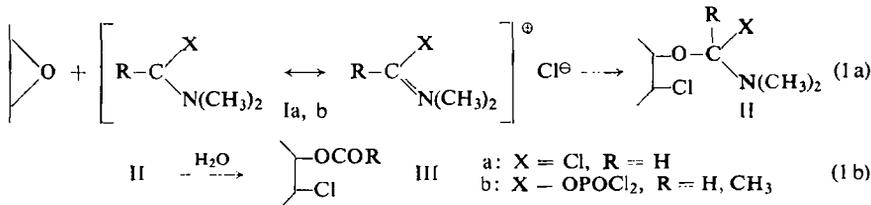


WILLI ZIEGENBEIN und KARL-HEINZ HORNUNG
**Die Reaktion der 1.2-Epoxyde und cyclischen Äther
 mit Vilsmeier-Reagenzien. Eine neue Herstellungsweise
 von 1.2-, 1.3-, 1.4- und 1.5-Dichlor-Verbindungen**

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Chemische Werke Hüls AG, Marl
 (Eingegangen am 15. Juni 1962)

1.2-, 1.3- und 1.4-Oxidverbindungen liefern mit den „Vilsmeier-Verbindungen“ aus *N,N*-disubstituierten Formamiden und Phosgen (z. B. Dimethylformamidchlorid), Phosphoroxchlorid oder anderen anorganischen Säurechloriden unter Öffnung des Oxidringes über ein Zwischenprodukt leicht 1.2-, 1.3- und 1.4-Dichlor-Verbindungen. Aus 2.5-Dihydro-furan erhält man 1.4-Dichlor-*cis*-buten-(2). Tetrahydropyran reagiert unter gleichen Bedingungen wesentlich träger.

Vor einiger Zeit berichteten wir, daß die Reaktionsprodukte aus Phosgen oder Phosphoroxchlorid und *N,N*-disubstituierten Säureamiden („Vilsmeier-Verbindungen“), z. B. Dimethylformamidchlorid (Ia)^{1,2}, unter milden Bedingungen den 1.2-Epoxydring öffnen, wobei nach schonender Hydrolyse eines salzartigen Zwischenproduktes der Struktur II in guten Ausbeuten 1-Acyloxy-2-chlor-Verbindungen III entstehen^{1,3}.



Wir fanden nun, daß sich aus dem Zwischenprodukt IIa durch mehrstündiges Erhitzen, z. B. in Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen oder überschüssigem Dimethylformamid, das Dialkylformamid in äquimolarer Menge abspalten läßt, wobei 1.2-Dichlor-Verbindungen entstehen:



Versuche mit den ringhomologen Oxaverbindungen ergaben, daß die Reaktion auch auf Oxetane und hydrierte Furane übertragbar ist. Diese Verbindungen reagieren aber langsamer als die 1.2-Epoxyde, so daß das Dimethylformamidchlorid

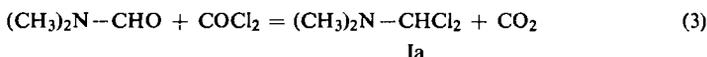
¹⁾ W. ZIEGENBEIN und W. FRANKE, Chem. Ber. **93**, 1681 [1960].

²⁾ A. VILSMEIER und A. HAACK, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 119 [1927]; vgl. auch die folgenden zusammenfassenden Darstellungen: A. VILSMEIER, Chemiker-Ztg. **75**, 133 [1951]; A. BAYER, Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. VII/1, S. 29, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1954; H. EILINGSFELD, M. SEEFELDER und H. WEIDINGER, Angew. Chem. **72**, 836 [1960].

³⁾ CHEM. WERKE HÜLS AG. (W. ZIEGENBEIN), Dtsch. Bundes-Pat. 1096899 vom 22. 8. 1959/12. 1. 1961.

bei Raumtemperatur z. B. in Tetrahydrofuran bereitet werden kann. Erst beim Erhitzen erfolgt die Ringöffnung. Man erhält 1.3- und 1.4-Dichlor-alkane oder -alkene in guter Ausbeute. Die 1.5-Oxidoverbindung, Tetrahydropyran, reagiert unter gleichen Bedingungen äußerst träge, so daß 1.5-Dichlor-pentan nur im Autoklaven bei 130° in nennenswerter Menge erhalten werden konnte.

Besonders geeignet für diese Reaktion ist das aus Phosgen und Dimethylformamid unter Austritt von Kohlendioxyd quantitativ sich bildende Dimethylformamidchlorid (Ia):



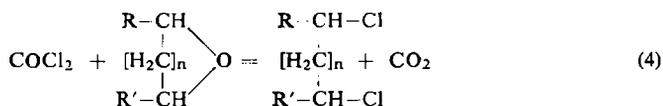
An Stelle des Dimethylformamids können ferner z. B. *N*-Formyl-morpholin, -piperidin und *N*-Formyl-*N*-methyl-anilin eingesetzt werden.

Verwendet man statt Phosgen Phosphoroxychlorid, so bildet sich mit Dimethylformamid Ib (R = H). Während dieses Additionsprodukt mit 1.2-Epoxyden nach Hydrolyse der Zwischenverbindung 1-Formoxy-2-chlor-Verbindungen liefert, erhält man mit Tetrahydrofuran 1.4-Dichlor-butan.

Für die Herstellung der Dichloride ist Ia vorteilhafter als die Reaktionsprodukte aus Dimethylformamid und den Säurechloriden des Phosphors wie Phosphoroxy-, Phosphortri- oder Phosphorpentachlorid, weil nach erfolgter Reaktion keine Neutralisation zu erfolgen braucht, sondern durch Destillation aufgearbeitet werden kann. Auch Thionylchlorid läßt sich mit Erfolg an Stelle von Phosgen verwenden. Das Reaktionsgemisch kann ebenfalls direkt durch Destillation aufgearbeitet werden.

Während für die so geschilderte Darstellung von einfachen 1.2-Dichlor-alkanen präparativ im allgemeinen kein besonderer Anreiz vorliegt, weil es andere bequeme und ergiebige Herstellungsmethoden gibt, ist hingegen die leichte Zugänglichkeit von 1.4-Dichlor-alkanen und -alkenen aus hydrierten Furanen ein Gewinn für die präparative Methodik, zumal aus 2.5-Dihydro-furan einheitlich 1.4-Dichlor-*cis*-buten-(2) entsteht⁴⁾.

Als Summengleichung für die zu den Dichlor-Verbindungen führende Reaktion der Oxidverbindungen mit Ia ergibt sich aus (1 a), (2) und (3) somit (4):



$n = 0, 1, 2, 3$; R = R' = H oder Alkyl, Phenyl
R = R' oder R und R' = Teile eines carbocyclischen Ringes

Daraus ist jedoch der entscheidende Einfluß des Dialkylformamids nicht ersichtlich; denn es ist bekannt, daß 1.2-Epoxyde mit Phosgen die entsprechenden 2-Chloralkylchlorameisensäureester neben Bis-2-chloralkyl-carbonat⁵⁾ und Tetrahydrofuran das Bis-4-chlorbutyl-carbonat bilden⁶⁾.

⁴⁾ W. ZIEGENBEIN und K.-H. HORNING, Dtsch. Patentanmeldung C 24348 IVb/12o vom 12. 6. 1961.

⁵⁾ J. I. JONS, J. chem. Soc. [London] 1957, 2735.

⁶⁾ W. REPPE und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 596, 90 [1955].

Als Triebkraft der Reaktion hat man den stark elektrophilen Charakter des Dimethylformamidchlorids und der entsprechenden Verbindungen anzusehen.

Im Falle des Cyclododecenoxys haben wir das Zwischenprodukt der Struktur IIa als kristalline Verbindung isolieren können. Die vorsichtige Hydrolyse liefert 1-Formyl-oxo-2-chlor-cyclododecan^{1,3)}, bei längerem Erhitzen unter Rückfluß und Aufarbeiten durch Destillation entsteht als Hauptprodukt 1,2-Dichlor-cyclododecan neben wenig 1-Chlor-cyclododecen-(1). Beim Überleiten von 1,2-Dichlor-cyclododecan über Eisen-späne bei 250° erhält man das bereits bekannte Cyclododecen als *cis*- und *trans*-Isomerenmischung, das nach Hydrierung Cyclododecan liefert. Das ist zugleich ein Strukturbeweis für das Umsetzungsprodukt aus Dimethylformamidchlorid und Cyclododecenoxyd; denn transannuläre Reaktionen sind bei Umsetzungen des Cyclododecans und seiner Abkömmlinge erfahrungsgemäß nicht ausgeschlossen. 1,2-Dichlor-

Zusammenstellung der eingesetzten Oxido- und der daraus erhaltenen Chlorverbindung. Es bedeuten a: Umsetzung mit Ia; b: mit dem Amidchlorid aus Phosgen und *N*-Formyl-morpholin; c: mit der Vilsmeier-Verbindung aus Phosphoroxchlorid und Dimethylformamid; d: mit der Vilsmeier-Verbindung aus Thionylchlorid und Dimethylformamid

Oxidoverbindung	Ausführung nach	Reaktionsprodukt	Ausbeute %
1,2-Oxyde			
Äthylenoxyd	a	1,2-Dichlor-äthan	91 **)
Propylenoxyd	a	1,2-Dichlor-propan	51,5 **)
Styroloxyd	a	1,2-Dichlor-1-phenyl-äthan	70 *)
Cyclohexenoxyd	a	1,2-Dichlor-cyclohexan	44,5 **)
Cyclooctenoxyd	a	1,2-Dichlor-cyclooctan	64 **)
Cyclododecenoxyd	a	1,2-Dichlor-cyclododecan (daneben wenig 1-Chlor-cyclododecen-(1))	71,5 **)
Epichlorhydrin	a	1,2,3-Trichlor-propan	45 **)
1-Chlor-5-methoxy-penten-(2)-oxyd	a	1,2,3-Trichlor-5-methoxy-pentan	41 **)
1,3-Oxyde			
2-Methyl-oxetan	a	1,3-Dichlor-butan	58 *)
1,4-Oxyde			
Tetrahydrofuran	a	1,4-Dichlor-butan	80 *)
	b	1,4-Dichlor-butan	71 *)
	c	1,4-Dichlor-butan	60 **)
	d	1,4-Dichlor-butan	59 **)
2-Methyl-tetrahydrofuran	a	1,4-Dichlor-pentan	55 *)
2,5-Dihydrofuran	a	1,4-Dichlor- <i>cis</i> -buten-(2)	74 *)
1,5-Oxyde			
Tetrahydropyran	a	1,5-Dichlor-pentan	21 *)
	i. Autoklav.		

*) = bezogen auf Ia; **) = bezogen auf die Oxidoverbindung

cyclododecan kann mit methanolischem Alkalihydroxyd im Autoklaven bei 130–160° in guter Ausbeute in Cyclododecin übergeführt werden⁷⁾.

7) CHEMISCHE WERKE HÜLS AG. (W. ZIEGENBEIN), Dtsch. Patentanmeldung C 25435 IVb/12 o vom 4. 11. 1961.

Die Tabelle gibt die von uns umgesetzten Oxidverbindungen und die erhaltenen Reaktionsprodukte wieder.

Herrn Prof. Dr. W. FRANKE danken wir für das dieser Arbeit entgegengebrachte fördernde Interesse.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.2-Dichlor-äthan aus Äthylenoxyd: In ein Gemisch aus 300 ccm Chloroform und 95 g (1.3 Mol) Dimethylformamid werden unter Rühren und Ausschluß von Feuchtigkeit 120 g (1.2 Mol) Phosgen eingeleitet. Dabei bildet sich praktisch quantitativ das salzartige Dimethylformamidchlorid (Ia). In das sich in einem mit Tropftrichter und Rückflußkühler (durch den auf -10° gekühltes Aceton gepumpt wird) ausgerüsteten Rührkolben befindliche Gemisch werden 44 g (1 Mol) flüssiges Äthylenoxyd unter Rühren eingetropft. Die Reaktion ist stark exotherm. Man hält eine Reaktionstemperatur von $5-10^\circ$ ein. Nach Zugabe von etwa $\frac{2}{3}$ der Äthylenoxydmenge wird die zuerst breiige Reaktionsmischung fast völlig homogen. Man rührt noch 2 Stdn. bei 10° . Dann entfernt man die Außenkühlung des Reaktionsgefäßes und erwärmt das Reaktionsgemisch bis zur Rückflußtemperatur (70°). Der braune, flüssige Kolbeninhalt wird über eine 60-cm-Füllkörperkolonne destilliert. Man erhält bei $80-82^\circ$ 92.0 g *1.2-Dichlor-äthan* (91% d. Th., bez. auf Äthylenoxyd), n_D^{20} 1.4448.



Aus dem Destillationsrückstand (97.6 g) können durch Vakuumdestillation 85% der eingesetzten Menge Dimethylformamid zurückgewonnen werden.

1.2-Dichlor-propan aus Propylenoxyd: In ein Gemisch von 500 ccm Diäthyläther, 200 ccm Chloroform und 95 g (1.3 Mol) Dimethylformamid werden unter Rühren bei $0-10^\circ$ (Eiskühlung) 110 g (1.1 Mol) Phosgen eingeleitet. Zu der breiigen Reaktionsmischung tropft man unter gutem Rühren und Kühlen 58 g Propylenoxyd und hält das Gemisch alsdann 11 Stdn. unter Rückfluß (43°). Der Kolbeninhalt besteht aus 2 Schichten und einem festen weißen Rückstand. Man filtriert und erhält 30.5 g unverändertes Ia zurück, das sich mit Wasser heftig zersetzt. Das Filtrat wird an einer Füllkörperkolonne destilliert. Man erhält nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels 75 g *1.2-Dichlor-propan* (51.5% d. Th., bez. auf Propylenoxyd); n_D^{20} 1.4393, Sdp. $95-97^\circ$. Der Destillationsrückstand (85 g) ist Dimethylformamid.

1.2-Dichlor-1-phenyl-äthan aus Styroloxyd: Zu einer Suspension aus 350 ccm Trichloräthylen und 128 g (1 Mol) Ia läßt man unter Rühren allmählich 120 g (1 Mol) Styroloxyd tropfen, wobei sich das Gemisch bis nahe an den Siedepunkt des Trichloräthylens erwärmt. Nachdem die gesamte Styroloxydmenge zugefügt ist, wird das Reaktionsgemisch über Nacht unter Rühren bei Raumtemperatur stehengelassen. Man destilliert anschließend und erhält bei $58-61^\circ/1$ Torr 122 g *1.2-Dichlor-1-phenyl-äthan* (70% d. Th., bez. auf Ia); n_D^{20} 1.5500.



1.2-Dichlor-cyclohexan aus Cyclohexenoxyd: Aus 95 g (1.3 Mol) Dimethylformamid und 160 g (1.6 Mol) Phosgen wird in 500 ccm Trichloräthylen wie im vorstehenden Beispiel Ia bereitet. Dazu werden 115 g (1.17 Mol) Cyclohexenoxyd allmählich unter Kühlung und Rühren zutropft. Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur (20°) reagieren und hält anschließend 2 Stdn. unter Rühren bei Rückflußtemperatur. Der Kolbeninhalt wird destilliert. Folgende Fraktionen werden getrennt:

30 Torr: $40-70^\circ$ 18.3 g,

22 Torr: $70-93^\circ$ 186.8 g (Hauptmenge $70-75^\circ$), Rückstand 87.3 g.

Über Nacht haben sich aus der Hauptfraktion wasserlösliche Kristalle ausgeschieden. Das Filtrat davon wird in Äther aufgenommen, mehrmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Äthers gehen bei 91–94°/22 Torr 80.0 g 1.2-Dichlor-cyclohexan über (44.5% d. Th., bez. auf Cyclohexenoxyd); n_D^{20} 1.4950.

1.2-Dichlor-cyclooctan aus Cyclooctenoxyd: Ia wird wie beschrieben aus 90 g Dimethylformamid, gelöst in 400 ccm Trichloräthylen, und 120 g Phosgen hergestellt. Unter Kühlung und Rühren wird eine Lösung von 120 g Cyclooctenoxyd in 200 ccm Trichloräthylen zuge tropft. Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur reagieren und erhitzt anschließend unter weiterem Rühren 4 Stdn. auf ca. 90° (Rückfluß). Nach Abfiltrieren eines dunklen Rückstands wird das Lösungsmittel abgetrieben und der Rückstand i. Vak. destilliert. Bei 68–70°/0.5 Torr erhält man 110.5 g (64% d. Th.) einer öligen Flüssigkeit (n_D^{20} 1.5072). Bei der Redestillation geht die Substanz bei 88–90°/1.5 Torr über (n_D^{20} 1.5071).

$C_8H_{14}Cl_2$ (181.2) Ber. C 83.05 H 7.75 Cl 39.20 Gef. C 83.46 H 7.83 Cl 38.55

1.2-Dichlor-cyclododecan aus Cyclododecenoxyd: Zu Ia, aus 90 g Dimethylformamid und 120 g Phosgen in 600 ccm Trichloräthylen wie beschrieben dargestellt, gibt man unter Rühren und Kühlen 182 g (1.0 Mol) Cyclododecenoxyd. Man erhitzt nach beendigtem Eintropfen 5–6 Stdn. unter Rückfluß (88°). Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur verbleibt beim Absaugen des dunkelbraunen Reaktionsprodukts ein dunkler, wasserlöslicher Rückstand (35 g). Aus dem Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum das Lösungsmittel und schließlich bei 2 Torr das Dimethylformamid bis zu einer Übergangstemperatur von 98° abgetrieben. Bei der Vakuumdestillation des Rückstandes erhält man bei 98–132°/2–3 Torr 202 g (85.5% d. Th.) rohes 1.2-Dichlor-cyclododecan als Öl und 20 g Rückstand. Die Redestillation über eine 40-cm-Füllkörperkolonne bei 1–2 Torr liefert:

63–97° 28.7 g, 97–102° 3.3 g

102–105° 169.5 g (71.5% d. Th., bez. auf Cyclododecenoxyd), n_D^{20} 1.5066

Für die Analyse wird ein Teil der Hauptfraktion redestilliert, Sdp.₁ 101°.

$C_{12}H_{22}Cl_2$ (237.2) Ber. C 60.80 H 9.29 Cl 29.91 Gef. C 61.16 H 9.41 Cl 29.50

Bei der Rektifikation des bei 63–97°/1–2 Torr übergelenden Vorlaufs an einer Drehbandkolonne erhält man 7 g einer konstant siedenden, öligen Flüssigkeit, Sdp.₆ 117.5°, n_D^{20} 1.5035.

Das IR-Spektrum weist die Substanz als 1-Chlor-cyclododecen-(1) aus⁷⁾.

$C_{12}H_{21}Cl$ (200.6) Ber. C 71.95 H 10.50 Cl 17.65 Gef. C 72.06 H 10.51 Cl 17.30

Aus dem bis 98°/20 Torr übergelenden Vorlauf können durch Destillation im Vakuum 67 g Dimethylformamid (74.5% der eingesetzten Menge) zurückgewonnen werden.

Cyclododecen aus 1.2-Dichlor-cyclododecan: In ein mit zerkleinerten Eisendrehspänen (1–2 cm) gefülltes, auf 250° erhitztes, zuvor mit Stickstoff bespültes, senkrecht stehendes 1 m langes Quarzrohr werden unter gleichzeitigem Durchleiten von Stickstoff innerhalb 1 Stde. 90 g 1.2-Dichlor-cyclododecan von oben eingetropft. Dabei entweichen 11 g Chlorwasserstoff, der in eine mit verd. Kalilauge gefüllte Waschflasche geleitet wird. Das am unteren Rohrende auftretende, dunkle Reaktionsprodukt wird mit Äther aufgenommen, mit verd. Natriumcarbonat-Lösung und zum Schluß mit Wasser gewaschen. Man trocknet die äther. Lösung über Natriumsulfat und treibt das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird unter Stickstoff bei 1.5 Torr über eine 50-cm-Füllkörperkolonne (Raschig-Ringe) destilliert:

1. Frakt. 55.5–57° 17.1 g, n_D^{20} 1.4878

3. Frakt. 69–105° 20.4 g 1.4951

2. Frakt. 57–69° 1.2 g 1.4884

Rückstand 2.4 g

Aus dem erkalteten Reaktionsrohr können mit Äther noch 5 g Substanz ausgewaschen werden. Die Reaktionszone des Rohres ist durch Abscheidung von Crackprodukten dunkelbraun bis schwarz.

Die 1. Frakt. entfärbt eine Kaliumpermanganat-Lösung und enthält kein Halogen. Die 3. Frakt. enthält Halogen und besteht überwiegend aus unverändertem Ausgangsprodukt. Bei der Redestillation der 1. Frakt. über wenig Natrium geht die Substanz bei 97.0–97.9°/18 Torr über, n_D^{20} 1.4880. Hydrierjodzahl gef. 132, für Cyclododecen ber. 163.5. Bei der katalyt. Hydrierung der 1. Frakt. bei 70° und 100 at Wasserstoff (Raney-Nickel) erhält man Cyclododecan, Schmp. 60°. Der Misch-Schmp. mit authent. Cyclododecan gibt keine Depression. Das IR-Absorptionsspektrum und die gaschromatographische Analyse weisen die 1. Frakt. als ein *cis*- und *trans*-Gemisch des *Cyclododecens* (*cis* : *trans* = 1 : 1.65) aus. Nach dem Gaschromatogramm sind 1.2% Cyclododecadien-(1.3) und Spuren Cyclododecatrien enthalten.

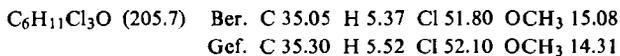
1.2.3-Trichlor-propan aus Epichlorhydrin: Zu Ia, dargestellt aus 54 g Dimethylformamid, 300 ccm Trichloräthylen und 60 g Phosgen, tropft man unter Rühren 47 g (0.5 Mol) frisch destilliertes Epichlorhydrin. Während des Eintropfens und in den folgenden 2 Stdn. hält man die Temperatur durch Außenkühlung auf 10° und erhitzt dann 2 Stdn. unter Rückfluß (90°). Das Lösungsmittel wird sodann weitgehend i. Wasserstrahlvak. entfernt und der Rest mit Wasser gewaschen. Man nimmt mit Äther auf, trocknet über Natriumsulfat und treibt das Lösungsmittel ab, zuletzt im Wasserstrahlvakuum. Der Rückstand wird i. Vak. destilliert. Das bei 48–80°/20 Torr übergende Destillat (60.4 g) wird über eine 20-cm-Kolonnen bei Normaldruck fraktioniert. Bei 156–158° erhält man 33.5 g (45% d. Th.) *1.2.3-Trichlor-propan* (n_D^{20} 1.4829).



1.2.3-Trichlor-5-methoxy-pentan aus 1-Chlor-5-methoxy-penten-(2)-oxyd: Zu Ia (aus 67 g Dimethylformamid, 300 ccm Trichloräthylen und 70 g Phosgen) tropft man unter intensivem Rühren eine Lösung von 106 g 1-Chlor-5-methoxy-penten-(2)-oxyd (n_D^{20} 1.4470, hergestellt aus 1-Chlor-5-methoxy-penten-(2) und Peressigsäure) in 200 ccm Trichloräthylen. Man hält 3 Stdn. unter Rückfluß (ca. 90°) und destilliert nach Abtreiben des Lösungsmittels i. Vak.; das bei 61–124°/30 Torr übergende Destillat wird an einer 50-cm-Kolonnen (Raschig-Ringe) bei 1 Torr redestilliert. Man erhält folgende Fraktionen:

- | | |
|--------------------|--|
| 1. Frakt. 38–46° | 11.2 g |
| 2. Frakt. 46–49.5° | 60.3 g (41% d. Th.), n_D^{20} 1.4780 |
| Rückstand 14.0 g | |

Für die Analyse wird die 2. Frakt. redestilliert; Sdp.₁ 49–49.5°; n_D^{20} 1.4783.



1.3-Dichlor-butan aus 2-Methyl-oxetan: In eine Mischung aus 300 ccm Trichloräthylen und 73 g (1 Mol) Dimethylformamid wird unter Rühren und Kühlen so lange Phosgen eingeleitet, bis die Gewichtszunahme 55 g beträgt. Zu der entstehenden Suspension gibt man unter Rühren tropfenweise 72 g (1 Mol) 2-Methyl-oxetan. Die Temperatur steigt dabei auf 80° an, die man 2 Stdn. hält. Danach ist die Reaktion beendet. Die untere Phase wird im Scheidetrichter abgetrennt und i. Vak. destilliert. Die zwischen 32 und 45°/15 Torr übergende Fraktion wird zur Entfernung des Dimethylformamids mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen und Redestillation erhält man so 74 g *1.3-Dichlor-butan* (58% d. Th., bez. auf Ia); n_D^{20} 1.4440.

Mit 1.4-Oxidverbindungen

Da die 1.4-Oxidverbindungen mit Ia bei Raumtemperatur praktisch nicht reagieren, kann dessen Herstellung in der überschüssigen 1.4-Oxidverbindung erfolgen. Diese Ausführung

hat sich zur Erzielung guter Ausbeuten als vorteilhafter erwiesen als die Verwendung eines zusätzlichen Lösungsmittels.

1.4-Dichlor-butan aus Tetrahydrofuran

a) In ein Gemisch aus 288 g Tetrahydrofuran (über Kaliumhydroxyd destilliert) und 73 g Dimethylformamid wird unter gutem Rühren und Ausschluß von Feuchtigkeit bei 10–20° so lange Phosgen eingeleitet, bis eine Gewichtszunahme von 55 g erreicht ist. Ia fällt praktisch quantitativ aus. Das Reaktionsgemisch wird anschließend 22 Stdn. unter gutem Rühren unter Rückfluß erhitzt. Der Siedepunkt des Gemisches steigt während der Reaktion von 65 auf 78° an. Das Gemisch wird fast vollständig homogen. Nach dem Erkalten und Dekantieren von einem festen, wasserlöslichen Rückstand (21 g) wird aus der flüssigen Phase überschüssiges Tetrahydrofuran abgetrieben. Der verbleibende ölige Rückstand geht bei 50–57°/15 Torr über und besteht aus einem Gemisch von Dimethylformamid und 1.4-Dichlorbutan. Es werden 148 g Destillat und 24 g Rückstand erhalten, der zum überwiegenden Teil aus Dimethylformamid besteht. Aus dem Destillat wird das Dimethylformamid durch Waschen mit Wasser entfernt. Es verbleiben 103 g *1.4-Dichlor-butan* (80% d. Th., bez. auf Ia); Sdp.₁₃ 46–48°.

b) In ein Gemisch aus 288 g (4 Mol) Tetrahydrofuran (über Kaliumhydroxyd destilliert) und 105 g (0.9 Mol) *N-Formyl-morpholin* leitet man bei 10–20° unter Rühren 50 g Phosgen ein. Das Amidchlorid, das an Stelle von $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ der Formel Ia den Morpholino-Rest enthält, fällt aus. Man erhitzt das Gemisch 19 Stdn. unter Rückfluß. Danach wird von einem braunen wasserlöslichen Rückstand (47 g) abfiltriert und aus dem Filtrat bei Normaldruck überschüss. Tetrahydrofuran abgetrieben. Der Rest wird i. Vak. destilliert. Man erhält 82 g *1.4-Dichlor-butan* (71% d. Th., bez. auf das Amidchlorid); Sdp._{15..16} 56–60°. Der Destillationsrückstand ist *N-Formyl-morpholin*, das durch Vakuumdestillation (Sdp._{2,5} 75–78°; n_D^{20} 1.4847) aufgearbeitet werden kann.

c) Zu einem Gemisch von 97 g Dimethylformamid und 280 ccm Trichloräthylen gibt man tropfenweise unter Rühren und Ausschluß von Feuchtigkeit 170 g *Phosphoroxychlorid*. Dabei wird die Temperatur auf 10 bis 15° gehalten. Die so bereitete Vilsmeier-Verbindung Ib versetzt man anschließend unter Rühren mit einer Mischung von 72 g Tetrahydrofuran und 100 ccm Trichloräthylen und erwärmt 2 Stdn. auf 50–60°. Nach dem Erkalten wird das Gemisch unter Rühren mit einer Lösung von 500 g Natriumacetat (kristallisiert) in 1000 ccm Wasser allmählich versetzt und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wird eingeeengt und zur Entfernung von Dimethylformamid mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Die mit Natriumsulfat getrocknete organische Phase wird i. Vak. destilliert. Man erhält *1.4-Dichlor-butan* in 60% Ausbeute (bez. auf Tetrahydrofuran), Sdp.₁₀ 40–41°.

d) In ein Gemisch von 146 g (2 Mol) Dimethylformamid und 144 g Tetrahydrofuran (2 Mol) werden bei Raumtemperatur unter Rühren 238 g (2 Mol) *Thionylchlorid* getropft. Man erhitzt das Gemisch anschließend auf 90°. Dabei entweicht ununterbrochen Schwefeldioxyd, bis die Reaktion beendet ist (10 Stdn.). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das flüssige Reaktionsprodukt von einem festen Rückstand dekantiert und i. Vak. destilliert. Das Destillat wird mit verd. wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend mit Wasser gewaschen. Die über Natriumsulfat getrocknete organ. Phase wird i. Vak. redestilliert. Ausb. 150 g (59% d. Th.) *1.4-Dichlor-butan*, Sdp.₁₃ 52–53°.

1.4-Dichlor-pentan aus 2-Methyl-tetrahydrofuran: Wie bei der Herstellung von 1.4-Dichlorbutan nach a) werden 73 g Dimethylformamid und 55 g Phosgen mit 258 g 2-Methyl-tetrahydrofuran umgesetzt (12 Stdn. unter Rückfluß). Man erhält nach gleicher Aufarbeitungsweise 78 g *1.4-Dichlor-pentan* (55% d. Th., bez. auf Ia), Sdp.₁₅ 60–63°; n_D^{20} 1.4508.

1.4-Dichlor-cis-buten-(2) aus 2.5-Dihydro-furan: Man mischt 210 g (3 Mol) 2.5-Dihydro-furan und 73 g (1 Mol) Dimethylformamid und leitet unter Rühren so lange Phosgen ein, bis die Gewichtszunahme 55 g beträgt. Anschließend wird unter intensivem Rühren 15 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen dekantiert man von einem festen Rückstand (46 g) und treibt das überschüss. 2.5-Dihydro-furan bei Normaldruck ab. Der Destillationsrückstand wird bei 17 Torr destilliert. Das Destillat besteht aus Dimethylformamid und *1.4-Dichlor-cis-buten-(2)*. Nach dem Waschen mit Wasser erhält man 92 g (74% d. Th., bez. auf Ia) *1.4-Dichlor-cis-buten-(2)*, Sdp.₁₂ 45–47°, n_D^{20} 1.4838. Das IR-Spektrum bestätigt das Vorliegen der *cis*-Form.

1.5-Dichlor-pentan aus Tetrahydropyran

bei 80°: In ein Gemisch aus 258 g (3 Mol) Tetrahydropyran und 73 g (1 Mol) Dimethylformamid wird unter Rühren so lange Phosgen eingeleitet, bis die Gewichtszunahme 55 g beträgt. Man erhitzt das Gemisch unter Rühren 19 Stdn. auf 80°. Anschließend wird das überschüssige und nicht umgesetzte Tetrahydropyran abdestilliert, der Rückstand i. Vak. destilliert und das Destillat mit Wasser gewaschen. Ausb. 10 g *1.5-Dichlor-pentan*, Sdp.₇₀ 79°; n_D^{20} 1.4556.

bei 130° im Autoklaven: Das wie oben hergestellte Reaktionsgemisch wird im Schüttelautoklaven (VA-Stahl) 10 Stdn. auf 130° erhitzt. Nach entsprechendem Aufarbeiten werden 30 g *1.5-Dichlor-pentan* (21% d. Th., bez. auf Ia) erhalten.