

Synthese und Polymerisation von 2-Aryl-5-methylen-1,3-dioxolan-4-onen und Arylbis(5-methylen-1,3-dioxolan-2-yl-4-on)en

F. Zeuner, N. Moszner und V. Rheinberger

Schaan (Liechtenstein), IVOCLAR AG

Eingegangen am 10. November 1994 bzw. 24. Februar 1995

Synthesis and Polymerization Behaviour of 2-Aryl-5-methylene-1,3-dioxolan-4-ones and Arylbis(5-methylene-1,3-dioxolan-2-yl-4-on)es

Abstract. Starting from 2,6-di(hydroxymethyl)-4-methylphenol-Na-salt-1-hydrate (**1**) a synthesis of 2-alkoxy-5-methylisophthalaldehydes (**3a,b**) is described via alkylation and oxidation. Condensation of aromatic aldehydes with 3-bromo-2-hydroxypropanoic acid (β -bromolactic acid) affords diastereoisomeric mixtures of new 2-aryl-5-bromomethyl-1,3-

dioxolan-4-ones (**6a-h**) as well as the corresponding bisdioxolanones (**6i-l**). Dehydrobromination of 2-aryl-5-bromomethyl-1,3-dioxolan-4-ones (**6a-d,i**) with DBU leads to 2-aryl-5-methylene-1,3-dioxolan-4-ones (**8a-e**). Polymerization of compounds **8a,b,d** and **e** proceed via opening of the dioxolanone ring.

2-Alkyl-5-methylen-1,3-dioxolan-4-one sind erstmals 1984 von Ramage [1] synthetisiert und 1987 von Bailey [2] als ringöffnende, radikalisch polymerisierbare Verbindungen beschrieben worden. Darüber hinaus sind 1,3-Dioxolan-4-one als Zwischenstufen für stereoselektive Synthesen von Interesse [3]. Entsprechende 2-Arylderivate bzw. Arylbisdioxolanone sind in der Literatur bisher nur wenig bzw. nicht beschrieben [2,4]. Im Rahmen der Arbeiten zu Monomeren, bei denen während der Polymerisation keine Schrumpfung auftritt, wurde deshalb die Synthese von 2-Aryl-5-methylen-1,3-dioxolan-4-onen sowie Arylbisdioxolanonen und deren Polymerisation untersucht.

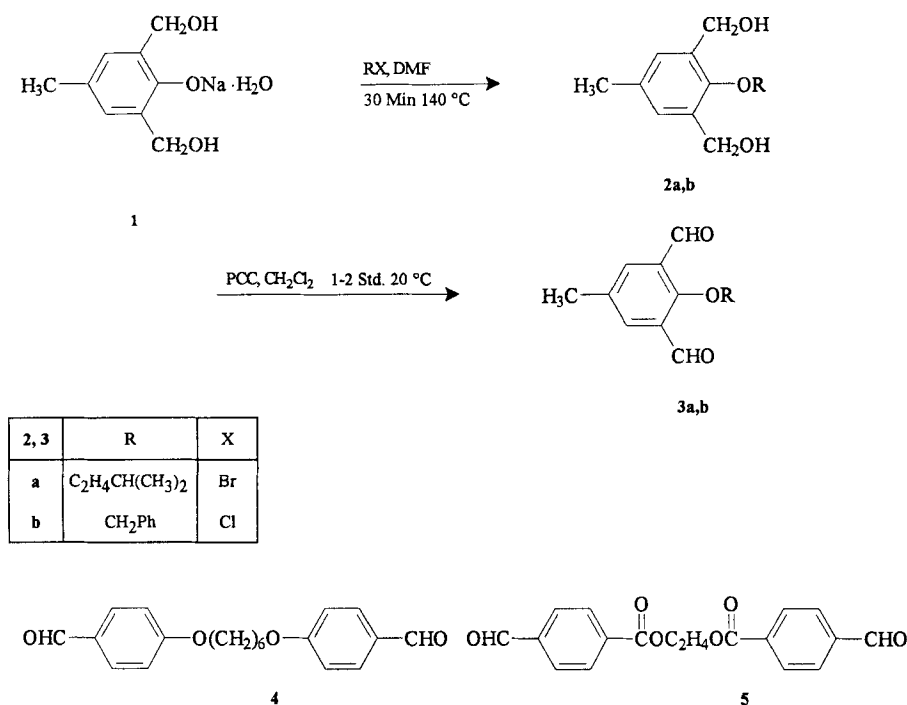
Aromatische Dicarboxaldehyde

Als Ausgangssubstanzen für die Synthese der Bisdioxolanone wurden einige neue aromatische Dicarboxaldehyde mit niedrigem Schmelzpunkt synthetisiert. Nach Mao et al. [5] erhält man flüssige 2-Alkylisophthalaldehyde z. B. über eine Alkylierung von 1,3-Dicyantoluol. Als geeignetere Ausgangsverbindung erwies sich jedoch das aus p-Kresol und Formaldehyd leicht zugängliche 2,6-Di(hydroxymethyl)-4-methylphenol-Na-Salz-1-Hydrat **1**, das mit i-Pentylbromid bzw. Benzylchlorid zu den entsprechenden Phenol-ethern **2a,b** umgesetzt wurde (Schema 1). Dabei zeigte sich, daß die Alkylierung mit Alkylhalogeniden (zur Re-

aktion mit Dimethylsulfat vgl. [6]) am besten in Dimethylformamid bei 140°C abläuft. Demgegenüber führen die klassischen Verfahren der Umsetzung des Phenolats in Ethanol bzw. Aceton/ K_2CO_3 hier nicht zum Ziel. Darüber hinaus reagiert **1** bei Phasentransferkatalyse auch in siedendem Toluol mit Alkylhalogeniden, jedoch sind die Reaktionszeiten relativ lang, und man erhält stark verunreinigte Produkte.

Durch Oxidation von **2a,b** mit Pyridiniumchlorchromat (PCC), das als selektives Oxidationsmittel von Alkoholen bekannt ist [7], konnten die Isophthalaldehyde **3a,b** bei Raumtemperatur in hoher Ausbeute und Reinheit erhalten werden, wobei durch die Einführung einer längeren Alkylkette Produkte mit niedrigem Schmelzpunkt erhältlich sind (z. B. **3a** Fp. 43,5–44,5°C). Im Gegensatz dazu führte das von Cram [8] beschriebene, aktivierte Mangandioxid als Oxidationsmittel nur zu unvollständiger Umsetzung (vgl. auch [9]).

Im Zusammenhang mit der Synthese aromatischer Dialdehyde bieten sich auch Verknüpfungen von 4-Hydroxy- bzw. 4-Carboxybenzaldehyd mit Alkylendihalogeniden bzw. Alkylendiolen an. So sind durch Umsetzung von 4-Hydroxybenzaldehyd mit 1,6-Dibromhexan analog **2** 1,6-Di(4-formylphenoxy)hexan **4** und durch Veresterung von 4-Formylbenzoesäure mit Ethylenglykol in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid 1,2-Bis(4-formylbenzoyloxy)ethan **5** zugänglich (Schema 1).



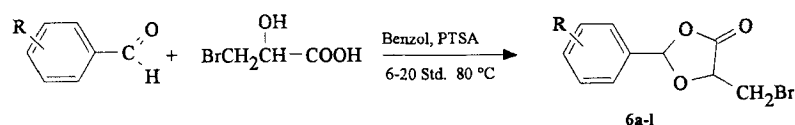
Schema 1

2-Aryl-5-bromomethyl-1,3-dioxolan-4-one

Die Synthese von 5-Bromomethyl-2-phenyl-1,3-dioxolan-4-on **6a** (Schema 2, R = H) erfolgte entsprechend [2] in Benzol in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäuremonohydrat als Katalysator, wobei eine Ausbeute von 65 % erreicht wurde. Analog wurde eine Reihe substituierter aromatischer Aldehyde mit (R,S)-3-Brom-2-hydroxypropionsäure (β -Brommilchsäure) umgesetzt (Tab. 2). Die Ausbeuten der Dioxolanone **6g** (42 %) und **6h** (12 %) sind im Vergleich zu **6a-e** (48–75 %) niedriger, was auf die geringere Carbonylaktivität der Aldehyde zurückgeführt werden kann. 4-Formylbenzoesäure ließ sich unter diesen Bedingungen nicht in das entsprechende Dioxolanon überführen. Die β -Brommilchsäure, hergestellt durch Oxidation von Epibromhydrin mit Salpetersäure nach [2], wurde als racemisches Gemisch eingesetzt. Somit erhält man bei der Umsetzung mit Aldehyden ein Gemisch von zwei diastereomeren Enantiomerenpaaren. Je nach Konfigu-

ration der beiden Protonen des Dioxolanonringes wird zwischen cis- und trans- Isomerem unterschieden.

Die Bestimmung des Isomerenverhältnisses erfolgte durch ¹H-NMR-Spektroskopie, wobei insbesondere die Acetalprotonen charakteristisch sind ($\delta_{\text{CH-Acetal(cis)}}$ = 6,40–6,60 ppm (s) und $\delta_{\text{CH-Acetal(trans)}}$ = 6,80–6,90 ppm (s)), während die Verschiebungen der CH-CH₂Br-Protonen (t) bereits überlappen ($\delta_{\text{CH-CH}_2\text{Br(cis)}}$ = 4,77–5,10 ppm und $\delta_{\text{CH-CH}_2\text{Br(trans)}}$ = 4,89–5,00 ppm). Die CH₂Br-Gruppe liegt erwartungsgemäß bei 3,72–3,95 ppm (d). Des weiteren lassen sich bei den o-ständigen aromatischen Protonen der cis-Dioxolanone charakteristische Aufspaltungen feststellen. Die cis-trans Zuordnung erfolgte durch Aufnahme eines NOE- und eines NOESY-Spektrums der Verbindung **6b**. Analog zeigen auch die ¹³C-NMR-Spektren charakteristische Unterschiede zwischen den beiden isomeren Formen: 28,64–30,70 (CH₂Br-cis↓); 29,63–31,40 (CH₂Br-trans↓); 73,71–73,91 (C-CH₂Br-trans↑); 74,32–74,84 (C-CH₂Br-cis↑); 98,65–102,91 (C-Acetal-cis↑); 102,53–104,27 (C-



6	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l
R	H	4-COOCH ₃	4-CN	4-Cl	4-NO ₂	3-NO ₂	4-CH ₃	4-OCH ₃	4-dioxo-lanyl	3-dioxo-lanyl	3-dioxo-lanyl-4-CH ₃ -2-OC ₅ H ₁₁	4-(4-dioxolanyl-benzoyloxy-ethylenoxy-carbonyl)

Schema 2

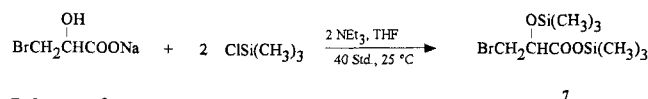
Acetal-trans†); 168,81–170,04 (C=O(-)). Die gefundenen Isomerenverhältnisse belegen, daß mit Ausnahme von **6b** die cis-Isomeren in der Regel bevorzugt gebildet werden, wobei ein eindeutiger Substituenteneinfluß jedoch nicht feststellbar war. Durch Umkristallisation konnten bei einigen Vertretern die reinen cis-Isomere isoliert werden. Sie sind in der Regel in organischen Lösungsmitteln schlechter löslich und haben einen höheren Schmelzpunkt. Die Dioxolanone sind sehr hydrolyseempfindlich und teils hygroskopisch, vor allem, wenn sich in 4-Position des Arylrestes Elektronendonatoren befinden (**6g,h**).

Analog wurden Terephthaldialdehyd und Isophthaldialdehyd zu den entsprechenden Bisdioxolanonen **6i,j** umgesetzt (Schema 2, Tab. 2). Die Umsetzung von Terephthaldialdehyd lieferte in 50 % Ausbeute überraschend nur die cis-Enantiomeren ($\delta_{\text{CH-Acetal}} = 6,61$ ppm). Im Falle des Isophthaldialdehyds erhält man in 80 % Ausbeute ein gelbliches, wachsartiges Rohprodukt, das hauptsächlich aus einem 1:1 Gemisch der beiden Enantiomerenpaare ($\delta_{\text{CH-Acetal}} = 6,41$ und $6,74$ ppm) besteht. Weiterhin enthält das Produktgemisch noch ca. 5 % Isophthaldialdehyd, der sich mit Bisulfitlauge bzw. Girard-T-Reagenz (Zersetzung) nicht abtrennen ließ. Auch durch Kristallisation, Destillation bzw. chromatographische Verfahren (Hydrolyse auf Kieselgel bzw. RP-Schichten) konnte keine Reinigung erzielt werden. In geringer Menge (5 %) konnte das cis-Enantiomerenpaar ($\delta_{\text{CH-Acetal}} = 6,41$ ppm) aus einer Toollösung von rohem **6j** ausgefroren werden.

Da auch die Umsetzung der Dialdehyde **3a, b, 4** und **5** mit β -Brommilchsäure nach dieser Variante nur unvollständig abläuft bzw. Nebenreaktionen stattfinden (**3b** spaltet die Benzylgruppe ab, **4** reagiert nicht) (Schema 2, Tab. 2), wurde versucht, nicht von den Aldehyden selbst, sondern von den entsprechenden OR/OR-Acetalen auszugehen. So ist z. B. bekannt, daß But-2-enal nicht direkt aber über sein O/O-Diethylacetal mit 3-Hydroxybuttersäure umgesetzt werden kann [3]. Eine analoge Umsetzung von Isophthaldialdehydbisdimethylacetal [10] mit β -Brommilchsäure ohne Katalysator, wobei das gebildete Methanol azeotrop abdestilliert wurde, führte jedoch auch nicht zu aldehydfreiem **6j**.

Nach einem Acetalisierungsverfahren von Noyori et al. [11, 12] können Bissilyl-Derivate von Hydroxycarbonsäuren in Gegenwart von Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester bereits unter sehr milden Bedingungen acetalisiert werden. O,O-Bis(trimethylsilyl)- β -brommilchsäure **7** war analog 3-Hydroxy-O,O-bis(trimethylsilyl)buttersäure [3] durch Umsetzung von β -Brommilchsäure-Na-Salz mit 2 Moläquivalenten Trimethylsilylchlorid und Triethylamin erhältlich (Schema 3). Die Umsetzung von Benzaldehyd mit **7** im Überschuß ergab jedoch nur ca. 50 % Umsetzungsgrad.

Insgesamt kann festgestellt werden, daß die Umsetzung von aromatischen Dialdehyden mit β -Brommilchsäure zu wachsartigen Rohprodukten führt, die noch



Schema 3

10–20 % unumgesetzten Aldehyd enthalten und sich nur unter hohen Verlusten unter Erhalt der cis-Isomeren reinigen lassen. Eine Ausnahme stellt lediglich das Dioxolanon **6i** dar, das diastereospezifisch nur ein Enantiomerenpaar bildet. Dabei wird die Bildung des zweiten Ringes vermutlich vom Ersten gesteuert. Es wäre denkbar, die Reaktion für stereoselektive Reaktionen zu nutzen, zumal derartige Synthesen aus der Literatur bisher nur bei niedriger Temperatur bis 97 % ee bekannt geworden sind (vgl. z. B. [3, 13]).

2-Aryl-5-methylen-1,3-dioxolan-4-one und Arylbis(5-methylen-1,3-dioxolan-2-yl-4-on)e

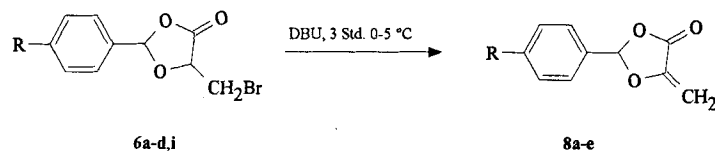
Die Synthese des 5-Methylen-2-phenyl-1,3-dioxolan-4-ons **8a** erfolgt durch Dehydrobromierung von **6a** mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) in Diethylether nach [2]. Analog wurden die Brommethylverbindungen **6b–d** umgesetzt, wobei im Fall von **6c** die Reaktion aufgrund der besseren Löslichkeit in Tetrahydrofuran (THF) durchgeführt wurde (Schema 4, Tab. 3). Man erhält ölige Produkte, aus denen nach Umkristallisation in der Kälte in 30–60 % Ausbeute die gewünschten Methylenverbindungen **8b–d** isoliert werden konnten. **6i** wurde in Acetonitril umgesetzt, in dem das gebildete DBU-Hydrochlorid gelöst bleibt, während die Methylenverbindung **8e** aus dem Reaktionsgemisch ausfällt.

Die NMR-Spektren von **8a–e** zeigen infolge Aufhebung der Diastereoisomerie für den Dioxolanonring erwartungsgemäß nur ein Signal pro Kern. Charakteristische ^1H -Signale sind die Dubletts ($J=3\text{Hz}$) bei 5,01–5,10 und 5,30–5,37 ppm für die Methylenprotonen sowie ein Singulett für die Acetalprotonen zwischen 6,70–6,80 ppm. Die ^{13}C -Verschiebungen liegen bei 92,11–93,55 ppm ($\text{CH}_2\downarrow$), 102,15–102,41 ppm (C-Acetal†), 142,88–143,41 ppm (O-C- $\text{CH}_2(-)$) und 161,42–161,82 ppm (C=O(-)).

Polymerisation

Die radikalische Polymerisation der 2-Aryl-5-methylen-1,3-dioxolan-4-one **8a, 8b** und **8d** sowie des Arylbisdioxolanons **8e** erfolgte in DMF in Gegenwart von Azobisisobutyronitril (AIBN) als Initiator (Tab.1).

Alle untersuchten Verbindungen sind radikalisch polymerisierbar. Während die Monodioxolanone **8a** und **8b** zu löslichen Homopolymeren führen, kommt es bei der Polymerisation von **8d** in geringem Maße zur Vernetzung (Gelanteil 14,7 %), was wahrscheinlich auf eine Kettenübertragung unter Beteiligung von C-Cl-



6	a	b	c	d	i
8	a	b	c	d	e
R	H	COOCH ₃	CN	Cl	dioxolanyl

Schema 4

Tabelle 1 Polymerisation von monomeren 2-Aryl-5-methylen-1,3-dioxolan-4-onen (**8a,b,d,e**) in DMF mit AIBN (20 mmol/l) bei 60 °C (Polymerisationszeit: 16 Std.)

Monomer	[Monomer] (mol/l)	Monomerumsatz (%)	M _n · 10 ⁻³ (g/mol)
8a	0,25	87,5	19,2
8a	0,50 ^{a)}	59,8	35,6
8a	0,50	88,0	34,7
8a	0,75	91,1	43,1
8a	1,00	95,7	61,2
8b	0,50	76,9	29,6
8d	0,50	83,9	37,2 ^{b)}
8e	0,50	90,7 ^{c)}	—

a) Polymerisationszeit: 4 Std. b) Löslicher Anteil c) Gelbildung nach 17 Minuten

Bindungen zurückzuführen ist. Im Falle des Arylbis-dioxolanons **8e** setzt die Gelbildung erwartungsgemäß schon nach kurzer Zeit ein, da es aufgrund seiner Bifunktionalität als Vernetzermomomer wirkt. Übereinstimmend mit den Gesetzmäßigkeiten der radikalischen Polymerisation [14] nimmt im Falle von **8a** die zahlenmittlere Molmasse der gebildeten Polymeren proportional mit der Monomerkonzentration zu. Demgegenüber kann kein signifikanter Einfluß der Struktur der monomeren 2-Aryl-5-methylen-1,3-dioxolan-4-one auf ihre radikalische Polymerisationsfähigkeit abgeleitet werden. Die spektroskopische Untersuchung der Polymeren deutet analog zu den Angaben von Bailey et al. [2] zu **8a** darauf hin, daß unter den angegebenen Bedingungen auch die Polymerisation der Monomeren **8b**, **8d** und **8e** unter weitgehender Öffnung des Dioxolanon-Rings abgelaufen ist. So sind in Analogie zu **8a** in den ¹H-NMR-Spektren der gebildeten Polymeren die Signale der Vinylprotonen im Bereich von 5,0 und 5,4 ppm verschwunden, enthalten die IR-Spektren der Polymeren jeweils eine intensive Bande im Bereich von 1800–1805 (C=O) und zeigen Dioxolanlösungen von Poly(**8a**) oder z.B. löslichem Poly(**8d**) im UV-VIS-Spektrum ein Absorptionsmaximum bei 325 nm, das auch für Derivate der Brenztraubensäure typisch ist. Neben der Lösungspolymeri-

sation wurde mit **8a** auch eine Substanzpolymerisation der flüssigen Mischung mit 60 Masse-% 2,2-Bis-[4(2-hydroxy-3-methacryloxypropyloxy)phenyl]propan (Bis-GMA) durchgeführt. Dabei konnte aus der Dichtedifferenz der Monomermischung und des ausgehärteten Copolymerisates ein Volumenschrumpf von 7,5 % ermittelt werden. Da reines Bis-GMA (512,6 g/mol) einen Polymerisationsschrumpf von 6,0 ergibt, läßt sich für das reine **8a** ein Schrumpfwert von ca. 9,8 % ableiten. Eine weitere Verringerung des Schrumpfes ergibt sich nach Bailey [15] aber erst im Falle einer doppelten Ringöffnungspolymerisation von bicyclischen Monomeren. Leider war die Bismethylenverbindung **8e** in den üblichen Methacrylaten nicht löslich, so daß eine Abschätzung des Polymerisationsschrumpfes dieser bicyclischen Verbindung nicht erfolgen konnte.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Büchi-Schmelzpunktapparat gemessen und sind unkorrigiert. Für die spektroskopischen Untersuchungen wurden ein EM 390 (Perkin-Elmer, 90 MHz) sowie ein AC 300F (Bruker 300 MHz) eingesetzt. Es wurde in CDCl₃ mit Tetramethylsilan als internem Standard gemessen. Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR 1600 (Perkin-Elmer) aufgenommen (KBr). Die Ausgangsstoffe sind kommerziell verfügbar (FLUKA) und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Lösungsmittel wurden über Molsieb absolutiert.

2,6-Di(hydroxymethyl)-4-methylphenol-Na-Salz-Monohydrat (modifizierte Vorschrift nach [6]) (1)

Zu 50 g (1,25 mol) Natriumhydroxid in 200 ml dest. Wasser werden unter Rühren 108 g (1 mol) p-Kresol gegeben, wobei die Temperatur auf 38–40 °C ansteigt. Dann gibt man ebenfalls in einer Portion 215 g (2,5 mol) ca. 36,5 %ige Formaldehydlösung dazu, durchmischt und läßt über Nacht stehen. Danach wird die breiige Masse gut durchgerührt und nochmals einen Tag bei Raumtemperatur stehengelassen. Es wird scharf abgesaugt, der erhaltene Niederschlag mit 450 ml Ethanol ca. 2 Std. gut verrührt, erneut abgesaugt und bei 90–100 °C i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 130–140 g (63–67 %) Gehalt: 98–99 % (HCl-Titr.) Fp. 200–250 °C (Zers.)

C₉H₁₃NaO₄ Ber.: C 51,92 H 6,29 Na 11,05 H₂O 8,65 (208,109) Gef.: C 51,54 H 6,24 Na 10,93 H₂O 8,40

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, DMSO- d_6): 2,05 (s, 3 H, CH_3); 4,42 (s, 4 H, CH_2); 3,9–5,0 (b, OH); 6,40 (s, 2 H, CH-arom.)

1,3-Di(hydroxymethyl)-2-isopentyloxy-5-methylbenzol (**2a**)

41,6 g (0,2 mol) **1**, 30,2 g (0,2 mol) i-Pentylbromid und 200 ml DMF werden unter Rühren 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Dann läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und gießt auf Wasser/Eis. Der erhaltene Feststoff wird abgesaugt, i. Vak. bei 40°C getrocknet und aus 200 ml Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Ausbeute: 20,5 g (43 %) Fp. 67–68°C (farblose, wattige Nadeln)

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$ Ber.: C 70,55 H 9,31
(238,32) Gef.: C 70,39 H 9,36

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): 0,98 (d, 6 H, $\text{CH}_3\text{-CH}$); 1,75 (m, 3 H, $\text{CH}_2\text{-CH}$); 2,15 (b, 2 H, OH) 2,33 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{-arom}$); 3,90 (t, 2 H, OCH_2CH); 4,70 (s, 4 H, CH_2OH); 7,15 (s, 2 H, CH-arom.)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz): 20,80 ($\text{CH}_3\text{-arom.}\downarrow$); 22,67 ($\text{CH}_3\text{-CH}\downarrow$); 25,02 ($\text{CH-CH}_3\downarrow$); 39,30 ($\text{CH}_2\text{-CH}\uparrow$); 61,15 ($\text{OCH}_2\uparrow$); 73,69 ($\text{CH}_2\text{OH}\uparrow$); 129,36 (CH-arom $\downarrow$); 133,76 (CCH_2OH); 134,01 ($\text{CCH}_3\text{-arom.(-)}$); 153,03 (C-O-arom.(-))

2-Benzoyloxy-1,3-di(hydroxymethyl)-5-methylbenzol (**2b**)

41,6 g (0,2 mol) **1**, 25,3 g (0,2 mol) Benzylchlorid und 200 ml DMF werden analog **2a** umgesetzt und das Rohprodukt aus Toluol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert.

Ausbeute: 27,2 g (53 %) Fp. 112–113°C

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3$ Ber.: C 74,39 H 7,02
(258,30) Gef.: C 74,48 H 6,93

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): 2,30 (m, 5 H, $\text{CH}_3 + 2 \text{ OH}$); 4,60 (s, 4 H, CH_2); 4,86 (s, 2 H, $\text{CH}_2\text{-Phenyl}$); 7,12 (s, 2 H, CH-Phenoxy); 7,35–7,55 (m, 5 H, Phenyl)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz): 20,81 (CH_3); 60,87 (CH_2OH); 77,48 (OCH_2Ph); 128,13; 128,42; 128,70; 129,11; 129,54; 133,89; 134,39; 136,91 (alle C-arom.); 152,46 (arom. C-O-)

2-Isopentyloxy-5-methylisophthaldialdehyd (**3a**)

19,4 g (0,09 mol) Pyridiniumchlorchromat werden in 150 ml absolutem Methylenchlorid vorgelegt. Dann tropft man eine Lösung von 7,14 g (0,03 mol) 1,3-Di(hydroxymethyl)-2-isopentyloxy-5-methylbenzol (**2a**) in 50 ml Methylenchlorid innerhalb 5 Min. zu und rührt ca. 2 Std., wobei sich das Reaktionsgemisch schwarz färbt. Das Produkt wird in 100 ml Ether aufgenommen, filtriert, der schwarze Rückstand noch zweimal mit 50 ml Ether ausgezogen und die vereinigten organischen Fraktionen über eine kurze mit Florisil beladene Säule gereinigt. Die erhaltene grünliche Lösung wird durch wiederholte Filtration mittels Kieselgel oder Umlösen aus Petrolether entfärbt, eingengt und der gebildete Feststoff i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 5,85 g (83 %) Fp. 43,5–44,5°C (farbloser Feststoff)

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$ Ber.: C 71,77 H 7,74
(234,28) Gef.: C 72,20 H 7,90

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): 0,95 (d, 6 H, 2 x $\text{CH}_3\text{-CH}$); 1,72 (m, 3 H, CH-CH_2); 2,38 (s, 3 H, CH_3Ph); 4,10 (t, 2 H, CH_2O); 7,90 (s, 2 H, CH-arom.); 10,40 (s, 2 H, CHO)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz): 20,56 ($\text{CH}_3\text{-arom}$); 22,59 ($\text{CH}_3\text{-CH}$); 24,94 (CH-CH_3); 38,60 ($\text{CH}_2\text{-CH}$); 79,15 (CH_2OAr); 129,92; 134,60 (CH-arom.); 135,16 ($\text{C-CH}_2\text{OH}$); 162,95 (arom. C-O); 188,75 (CHO)

IR: 1693 (s, C=O)

2-Benzoyloxy-5-methylisophthaldialdehyd (**3b**)

25,8 g (0,1 mol) **2b** werden mit 66,0 g (0,3 mol) Pyridiniumchlorchromat in 600 ml Methylenchlorid analog **2a** umgesetzt.

Ausbeute: 19,9 g (78 %) Fp. 104–106°C

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$ Ber.: C 75,57 H 5,55
(254,27) Gef.: C 75,73 H 5,63

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): 2,43 (s, 3 H, CH_3); 5,17 (s, 2 H, CH_2); 7,40 (s, 5 H, CH-Phenyl); 7,90 (s, 2 H, CH-Phenoxy); 10,38 (s, 2 H, Aldehyd)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz): 20,59 (CH_3); 81,68 (CH_2); 128,87 128,94 129,05 129,11 129,26 130,19 134,65 135,05 135,14 135,18 135,31 (alle C-arom.); 161,63 (arom. C-O); 188,63 (CHO)

IR: 1686(s, C=O)

1,6-Di(4-formylphenoxy)-hexan (modifizierte Vorschrift nach [16]) (**4**)

24,4 g (0,2 mol) p-Hydroxybenzaldehyd, 24,4 g (0,1 mol) 1,6-Dibromhexan und 13,2 g (0,2 mol) KOH (85 %) werden analog **2** in 80 ml DMF umgesetzt. Zur Reinigung kristallisiert man das noch feuchte Produkt aus Ethanol/Wasser um und trocknet bei 70–80°C.

Ausbeute: 18,2 g (52 %) Fp. 109–110°C (beigefarbene Kristalle) Lit.[16] = 108–109°C

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$ Ber.: C 73,60 H 6,80
(326,38) Gef.: C 73,93 H 6,83

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): 1,5–1,75 (m, 4 H, 2 CH_2); 1,75–2,0 (m, 4 H, 2 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 4,05 (t, 4 H, CH_2O); 6,98 (d, 4 H, J = 9 Hz, 2 x 2 CH-arom.); 7,84 (d, 4 H, J = 9 Hz, 2 x 2 CH-arom.); 9,97 (s, 2 H, CHO)

IR: 1687 (s, C=O)

1,2-Di(4-formylbenzoyloxy)-ethan (**5**)

15,0 g (0,1 mol) 4-Formylbenzoesäure, 3,0 g (0,048 mol) Ethylenglykol und 1,0 g (0,01 mol) 4-Dimethylaminopyridin werden in 150 ml absolutem Methylenchlorid gelöst bzw. suspendiert und auf 0°C gekühlt. Unter Rühren werden innerhalb 10 Min. 22,0 g (0,11 mol) Dicyclohexylcarbodiimid zugegeben. Man läßt 12 Std. bei Raumtemperatur nachrühren, filtriert den ausgefallenen $\text{N,N}'$ -Dicyclohexylharnstoff ab, engt das Filtrat am Rotationsverdampfer bis auf 70 ml ein und filtriert die noch heiße Lösung erneut. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt, der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert und das Produkt bei 60–70°C i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 11,05 g (71 %) Fp. 125–126°C (farblose Kristalle)

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6$ Ber.: C 66,25 H 4,32
(326,29) Gef.: C 66,22 H 4,41

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): 4,72 (s, 4 H, CH_2); 7,9 (d, 4 H, CH-arom., J=9Hz); 8,22 (d, 4 H, CH-arom., J = 9 Hz); 10,17 (s, 2 H, CHO)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz): 63,15 (CH_2); 129,55 (4 CH-arom.); 130,25 (4 CH-arom.); 134,63 (2 CH-arom.); 139,39 (2 CH-arom.); 165,34 (CO_2); 191,51 (CH=O)

IR: 1722 (s,sh, C=O)

2-Aryl-5-bromomethyl-1,3-dioxolan-4-one (allg. Vorschrift) (**6a-l**)

10 mmol Aldehyd, 0,05 g (0,26 mmol) p-Toluolsulfonsäuremonohydrat und 10,5 mmol β -Brommilchsäure je Formylgruppe

werden unter Argon in 30 ml Benzol vorgelegt und am Wasserabscheider solange erhitzt, bis die Wasserabscheidung (ca. 4–5 Std.) beendet ist. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man noch ca. 15 Std. weiterkochen. Die hellgelbliche Lösung wird nach dem Abkühlen mit 100 ml 10 %iger kalter NaHCO_3 -Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i.Vak. eingeeengt. Der verbleibende Rückstand wird im Feinvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (Tab. 2).

Synthese von **6j** aus 1,3-Di(bismethoxymethyl)benzol

9,0 g (40 mmol) 1,3-Di(bismethoxymethyl)benzol [10] und 13,6 g (80 mmol) β -Brommilchsäure werden in 200 ml absolutem Toluol unter Stickstoff 5 Std. am Soxhlet (gefüllt mit Molsieb A4) gekocht. Man läßt abkühlen und wäscht die Lösung mit 100 ml 5 %iger NaHCO_3 -Lösung, 50 ml 5 %iger

NaHCO_3 -Lösung und 250 ml Wasser. Es wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Toluol i. Vak. abdestilliert.

Ausbeute: 12,1 g (70 %) $^1\text{H-NMR}$: 20–25 % Isophthaldialdehyd + 75–80 % **6j**

β -Brommilchsäure-Na-Salz

4,0 g (0,1 mol) Natriumhydroxid, gelöst in 20 ml Wasser, werden unter Kühlen und Rühren zu einer Lösung von 16,9 g (0,1 mol) β -Brommilchsäure in 25 ml Wasser getropft und die Lösung dann i. Vak. bei ca. 60 °C bis zur Trockne eingeeengt. Man erhält ein leicht gelbliches, hochviskoses Öl, das mit 100 ml abs. Ethanol gut verrührt wird, bis die Mischung homogen ist. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit etwas Ethanol gewaschen und bei 70–80 °C getrocknet.

Ausbeute: 11,1 g (58 %) Fp. 145 °C (farbloses Pulver)

Tabelle 2 Analysen der 2-Aryl-5-brommethyl-1,3-dioxolan-4-one (**6a–l**)

Nr.	Isomeren-verh.	Reaktionszeit (Std.)	Ausbeute (%)	Fp. (°C) (umkrist. aus)	Summenformel (Molmasse)	Analyse: Ber./Gef. C	H	Br	$\nu(\text{C=O})$ (cm^{-1})
6a	2:1	20	65	60–62 ^{a)} (Petrolether ausgerührt)	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BrO}_3$ (257,09)	46,72 46,50	3,53 3,53	31,09 31,25	1782
6b	1:1	20	64	77–79 (EtOH)	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{BrO}_5$ (315,13)	45,73 45,96	3,52 3,46	25,36 25,18	1721; 1801
6b	cis		22	98–100 (EtOH)	$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{BrO}_5$ (315,13)	45,73 45,66	3,52 3,46	25,36 25,76	1730; 1805
6c	2:1	21	48	109 (Tetra)	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{BrNO}_3$ (282,10)	46,83 46,72	2,86 2,67	28,33 ^{l)}	1805; 2228 (CN)
6c	cis		28	133–134 (EtOH)	$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{BrNO}_3$ (282,10)	46,83 47,01	2,86 2,75	28,33 ^{b)} 27,94	1804; 2228 (CN)
6d	3:2	20	75	51–54 (Petrolether ausgerührt)	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ClBrO}_3$ (291,54)	41,20 40,96	2,74 2,65	27,41 ^{k)} 30,60	1800
6d	cis		23	76–78 (Tetra)	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ClBrO}_3$ (291,54)	41,20 41,07	2,74 2,67	27,41 ^{c)} 29,71	1796
6e	3:2	6	58	86–88 (EtOH)	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrNO}_5$ (302,09)	39,76 39,75	2,67 2,66	26,45 ^{d)}	1808
6f	cis	6	42	119–120 (EtOH)	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrNO}_5$ (302,09)	39,76 39,59	2,67 2,83	26,45 ^{e)}	1796
6g	10:1	20	42	$\text{Kp}_{0,015\text{mbar}}=138$ (Petrolether ausgerührt)	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrO}_3$ (271,12)	48,73 nicht best.	4,09	29,48	
6h	3:1	21	12	59–62 (Petrolether ausgerührt)	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrO}_4$ (287,12)	46,01 nicht best.	3,86	27,83	
6i^{g)}	cis	13–16	57	196–200 (Etac)	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_6$ (436,07)	38,56 38,49	2,77 2,77	36,65 ^{f)} 36,38	1798
6j	1:1	20	81 ^{h)}	Wachs	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_6$ (436,07)	38,56 nicht best.	2,77	36,65	1799
6j	cis		5	135–140 (1. Toluol, 1:2 ausfrieren, 2. EtOH _{abs.})	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_6$ (436,07)	38,56 38,56	2,77 2,77	36,65 n.b.	1802
6k	1:1	8	73 ⁱ⁾	Wachs	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{O}_7$ (536,22)	44,80	4,51	29,81	
6k	cis		7,5	175–180 (EtOH _{abs.})	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{O}_7$ (536,22)	44,80 45,16	4,51 4,63	29,81 28,52	1799
6l	3:2	5	79 ⁱ⁾	Wachs	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{O}_{10}$ (628,23)	45,88	3,21	25,44	

a) Kp 0,03 mbar = 138 °C; b) N Ber.: 4,97 Gef.: 4,78; c) Cl Ber.: 12,16 Gef.: 11,39 d) N Ber.: 4,64 Gef.: 4,44 e) N Ber.: 4,64 Gef.: 4,38 f) O Ber.: 22,01 Gef.: 22,36 g) 13 ml Benzol/10 mmol Terephthaldialdehyd, Produkt fällt nach längerer Kühlung (0–5 °C) direkt aus Mutterlauge aus h) enthält ca. 5 % Aldehyd i) enthält ca. 10–15 % Aldehyd k) Cl Ber.: 12,16 Gef.: 13,54 l) N Ber.: 4,97 Gef.: 5,15

$C_3H_5BrO_3$ Ber.: C 18,87 H 2,11 Br 41,85
(190,98) Gef.: C 18,88 H 2,03 Br 41,97
 1H -NMR (90 MHz, CD_3OD): 3,65 (d, 2 H, CH_2Br); 4,10–4,20 (m, 1 H, CH); 4,72 (s, 1 H, OH)

Bis(trimethylsilyl)-brommilchsäure (7)

Zu einer Suspension von 9,55 g (0,05 mol) β -Brommilchsäure-Na-Salz in 100 ml absolutem Tetrahydrofuran werden unter Argon und Rühren bei 0°C 10,85 g (0,1 mol) Trimethylsilylchlorid zugetropft (ca. 5 Min.). Innerhalb weiterer 5 Min. tropft man eine Lösung von 5,05 g (0,05 mol) Triethylamin in 10 ml Tetrahydrofuran zu. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man noch 30 Min. bei ca. 0°C und dann 40 Std. bei Raumtemperatur nach. Die Suspension wird abgesaugt, mit Ether gewaschen, die vereinigten organischen Phasen am Rotationsverdampfer eingeeengt und das erhaltene Rohprodukt (14,8 g) im Feinvakuum destilliert.

Ausbeute: 12,75 g (81 %) $Kp_{0,025\text{mbar}} = 50\text{--}52^\circ\text{C}$

1H -NMR (90 MHz): 0,15 (s, 9 H, 3 x CH_3); 0,32 (s, 9 H, 3 x CH_3); 3,48–3,74 (m, 2 H, CH_2); 4,33–4,52 (m, 1 H, CH)

Synthese von 5-Brommethyl-2-phenyl-1,3-dioxolan-4-on (6a) aus Bis(trimethylsilyl)-brommilchsäure (7)

1,06 g (10 mmol) Benzaldehyd (frisch dest.), 20 ml absolutes Methylenchlorid und 0,1 ml (ca. 0,5 mmol) Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester werden unter Argon in einem ausgeheizten Kolben mit Septum auf -70°C gekühlt und unter Rühren 3,44 g (11 mmol) 7 zugespritzt. Man läßt unter weiterem Rühren innerhalb 14 Std. auf Raumtemperatur erwärmen, wäscht das Reaktionsgemisch mit 50 ml 10%iger $NaHCO_3$ -Lösung und trocknet über Na_2SO_4 . Die Lösung wird am Rotationsverdampfer eingeeengt und 1H -NMR-spektroskopisch untersucht.

Ausbeute: 1,0 g (gelbes Öl, 50 % Benzaldehyd + 50 % 6a)

2-Aryl-5-methylen-1,3-dioxolan-4-one (allg. Vorschrift) (8a–e)

10 mmol Brommethyldioxolanon 6, gelöst in 20 ml absolutem Ether (6c THF, 6i CH_3CN), werden auf $0\text{--}5^\circ\text{C}$ gekühlt und unter Argon und Rühren 1,52 g (10 mmol) DBU je Brommethylgruppe, gelöst in 10 ml Ether (6c THF, 6i CH_3CN , 6j + 5 ml CH_3CN) zugetropft. Als Polymerisationsinhibi-

tor wird dem Reaktionsgemisch etwas Hydrochinonmonomethylether zugesetzt. Man rührt noch 2–3 Std. nach, läßt auf Raumtemperatur erwärmen und saugt von ausgefallenem DBU-Hydrochlorid ab (8e fällt aus CH_3CN , DBU-HCl bleibt gelöst). Die Lösung wird i.Vak. bei Raumtemperatur eingeeengt, der Rückstand im Feinvakuum getrocknet und destilliert (8a) bzw. aus Petrolether bei -78°C umkristallisiert (Tab. 3).

Polymerisationen

Zur Lösungspolymerisation werden Monomer, DMF und Initiator in Schlenkgefäße eingewogen, in der üblichen Weise entgast, unter Argon verschlossen und im Thermostaten erwärmt. Nach der entsprechenden Zeit werden die Polymerisationsgefäße in einem Aceton/Trockeneis-Bad abgekühlt und die Polymerisationslösung in der zehnfachen Menge Methanol ausgefällt. Aus den im Feinvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Polymeren wurde der Monomerumsatz gravimetrisch ermittelt. Die Bestimmung der zahlenmittleren Molmasse erfolgte von umgefällten Proben (THF/Methanol) mittels Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polymethylmethacrylat-Standards.

Literatur

- [1] R. Ramage, J. Griffiths, F. E. Shutt, J. Chem. Soc. **1984**, 1531
- [2] W. J. Bailey, P. Z. Feng, Polymer Preprints, Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. **28** (1) (1987) 154
- [3] D. Seebach, R. Imwinkelried, G. Stucky, Helv. Chim. Acta **70** (1987) 448
- [4] W. J. Bailey, J. L. Chou, P. Z. Feng, B. Issari, V. Kuruganti, L. L. Zhou, J. Macromol. Sci.-Chem. **A-25** (1988) 781
- [5] Y. L. Mao, V. Boekelheide, J. Org. Chem. **45** (1980) 2746
- [6] F. Ullmann, K. Brittner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42** (1909) 2539
- [7] G. Piancatelli, A. Scetra, M. D'Aura, Synthesis **1982**, 245
- [8] K. E. Koenig, G. M. Lein, P. Stuckler, T. Kaneda, D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. **101** (1979) 3553
- [9] R.-G. Xie, Z.-J. Zhang, J.-M. Yan, D.-Q. Yan, Synth. Commun. **24** (1994) 53
- [10] E. Schmitz, Chem. Ber. **91** (1958) 410

Tabelle 3 Analysen der 2-Aryl-5-methylen-1,3-dioxolan-4-one (8a–e)

Nr.	Ausbeute (%)	Fp. ($^\circ\text{C}$) (umkr. aus)	Summenformel (Molmasse)	Analyse: Ber./Gef.		ν (C=O, C=C) (cm^{-1})
				C	H	
8a	78	36 $Kp_{0,15\text{mbar}}=74$	$C_8H_8O_3$ (176,18)	68,18 68,05	4,58 4,47	1803, 1667
8b	60	75–79 (Ether)	$C_{12}H_{10}O_5$ (234,20)	61,54 61,22	4,30 4,58	1799, 1671, 1724 (C=O-Ester)
8c	30	86–87 (Petr.-ether)	$C_{11}H_7NO_3$ (201,17)	65,67 65,43	3,51 3,62	N 6,96 6,98 1788, 1667, 2230 (CN)
8d	48	67–68,5 (Petr.-ether)	$C_{10}H_7ClO_3$ (210,61)	57,02 56,78	3,35 3,33	Cl 16,84 15,55 1795, 1665
8e	38	145–149	$C_{14}H_{10}O_6$ (274,22)	61,32 61,14	3,68 3,75	1800, 1664

-
- [11] R. Noyori, S. Murata, M. Suzuki, *Tetrahedron* **37** (1981) 3899
[12] S. L. Schreiber, J. Reagan, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 2945
[13] D. Seebach R. Imwinkelried, T. Weber in *Modern Synthetic Methods Vol. 4* Editor: R. Scheffold, Springer Verlag, Berlin und Heidelberg 1986, S. 128
[14] H. G. Elias in *Makromoleküle*, Bd. 1, Hüthig & Wepf Verlag, Basel-Heidelberg-New York 1990, S. 467
[15] W. J. Bailey, *J. Elastoplast* **5** (1993) 142
[16] G. Greber, *Makromol. Chem.* **22** (1957) 183

Korrespondenzanschrift:
Dr. F. Zeuner
Ivoclar Aktiengesellschaft
Bendererstr. 2
FL-9494 Schaan, Liechtenstein